

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-351079

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F220/18
C08F220/28
G03F 7/033
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-155897

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.2001

(72)Inventor : SATO KENICHIRO
KODAMA KUNIHICO

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive type resist composition, which is suitably used in microphoto fabrication using far ultraviolet ray, particularly ArF excimer laser beam and has excellent exposure margin and in which the generation of development defects is reduced.

SOLUTION: The positive type resist composition contains (A) a resin which has a specific alicyclic hydrocarbon group and in which the dissolution rate to an alkali developer is increased by the action of an acid, and (B) a compound having a specific structure to generate an acid by the irradiation with active ray or radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

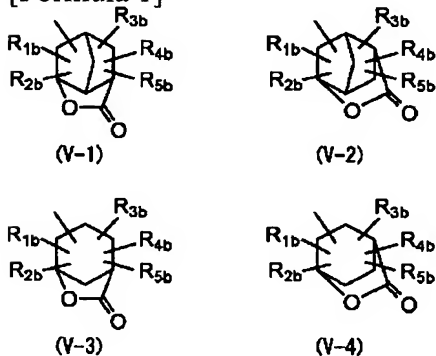
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

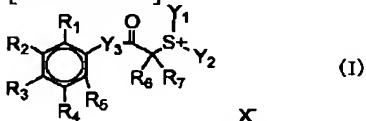
[Claim 1] (A) The positive-resist constituent characterized by containing the acid generator shown in the following formula (I) which generate an acid by the exposure of the resin which have an aliphatic-cyclic-hydrocarbon radical in the repeat unit which have the radical expressed with the following general formula (V-1) - (V-4) either, and others, and the dissolution rate to an alkali developer increase according to an operation of an acid, (B) activity beam of light, or a radiation.

[Formula 1]



In general formula (V-1) - (V-4), R1 b-R5b expresses the alkyl group, cycloalkyl radical, or alkenyl radical which may have the hydrogen atom and the substituent independently respectively. Two of R1 b-R5b may form a ring unitedly.

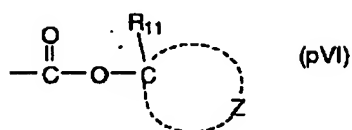
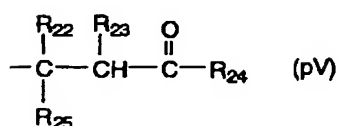
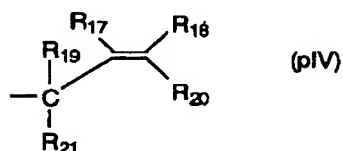
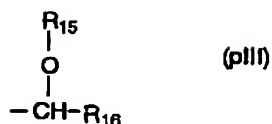
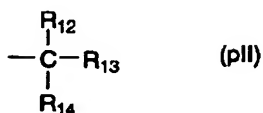
[Formula 2]



Among a formula (I), a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, a halogen atom, an alkyloxy carbonyl group, or an aryl group may be expressed, at least two or more of R1-R5 may join together, and R1-R5 may form a ring structure. R6 and R7 express a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or an aryl group. The aromatic series radical containing an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or a hetero atom may be expressed, Y1 and Y2 may join together, and Y1 and Y2 may form a ring. Y3 expresses single bond or a divalent connection radical. X- expresses a non-nucleophilicity anion. However, at least one of at least one of R1-the R5, Y1, or the Y2 joins together, a ring is formed, or at least one of at least one of R1-the R5, R6, or the R7 joins together, and a ring is formed. In addition, it may join together through a connection radical and you may have two or more structures of a formula (I) in the location of either either R1-R7 Y1 or Y2.

[Claim 2] The positive-resist constituent according to claim 1 characterized by containing at least one sort chosen from the group of a repeat unit which has the substructure in which the resin of (A) contains the alicyclic hydrocarbon shown by the following general formula (pI) - the general formula (pVI).

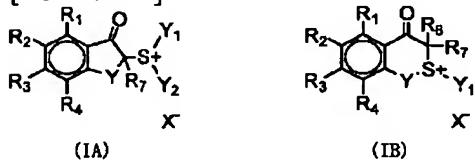
[Formula 3]



R11 expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, or sec-butyl among a formula, and Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom. R12-R16 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however either at least one, or R15 and R16 express an alicyclic hydrocarbon radical among R12-R14. R17-R21 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R17-R21 expresses an alicyclic hydrocarbon radical. Moreover, R19 or R21 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching. R22-R25 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R22-R25 expresses an alicyclic hydrocarbon radical. Moreover, it may join together mutually and R23 and R24 may form the ring.

[Claim 3] The positive-resist constituent according to claim 1 characterized by the acid generator of (B) being the compound expressed with the following general formula (IA) or (IB).

[Formula 4]



R1-R4, R7, Y1 and Y2, and X- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IA), and Y expresses single bond or a divalent connection radical. R1-R4, R6, R7 and Y1, and X- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IB), and Y expresses single bond or a divalent connection radical.

[Claim 4] Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 to 3 characterized by containing (C) basicity compound.

[Claim 5] Furthermore, the positive-resist constituent according to claim 1 to 4 characterized by containing the (D) fluorine and/or a silicon system surface active agent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive-resist constituent used for super-micro lithography processes, such as a VLSI and manufacture of a high capacity microchip, or other photofabrication processes.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the integrated circuit is raising the degree of integration increasingly, and consists of the line breadth below a half micron in manufacture of semi-conductor substrates, such as a VLSI, -- processing of a detailed pattern has overly come to be needed. In order to fulfill the need, operating wavelength of the aligner used for photolithography is short-wave-ized increasingly, and by the time using the excimer laser light (XeCl, KrF, ArF, etc.) of short wavelength also in far ultraviolet rays is now examined, it will become. A chemistry multiplier system resist is one of those are used for the pattern formation of the lithography in this wavelength field.

[0003] Generally a chemistry multiplier system resist can be divided roughly into three kinds, the common-name two-component system, a 2.5 component system, and 3 component system. The two-component system has combined the compound (it is henceforth called the photo-oxide generating agent) and binder resin which generate an acid by the photolysis. This binder resin is resin which has in intramolecular the radical (it is also called an acidolysis nature machine) to which an operation of an acid decomposes into and the solubility in the inside of the alkali developer of resin is made to increase. A 2.5 component system contains the low molecular weight compound which has an acidolysis nature machine further in such the two-component system. 3 component system contains a photo-oxide generating agent, alkali fusibility resin, and the above-mentioned low molecular weight compound.

[0004] Although the above-mentioned chemistry multiplier system resist is suitable for ultraviolet rays or the photoresist for an far-ultraviolet-rays exposure, it is necessary to correspond to the demand characteristics on use further in it. Although the resin with which the alicyclic hydrocarbon part was introduced for the purpose of dry etching resistance grant is proposed as a photoresist constituent for the ArF light sources Harder [which becomes very in canal], a system as evil of alicyclic hydrocarbon part installation The development in the tetramethylammonium hydroxide (henceforth, TMAH) water solution conventionally used broadly as a resist developer becomes difficult, or the phenomenon of a resist separating from a substrate in development is seen. Although correspondence of mixing organic solvents, such as isopropyl alcohol, with a developer is considered corresponding to hydrophobing of such a resist and a temporary result is seen, it cannot necessarily be referred to as that the problem was solved that concern and the process of the swelling of the resist film become complicated etc. Many measures of compensating various canal alicyclic hydrocarbon parts with approach called amelioration of a resist by installation of a hydrophilic group are also made.

[0005] The energy susceptibility resist ingredient containing the polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer which has the monomer which has alicyclic structures, such as a norbornene ring, in a principal chain, a maleic anhydride, and a carboxyl group to JP,10-10739,A is indicated. The radiation-sensitive resin constituent containing the resin which has an alicyclic frame in a principal chain, and a radiation-sensitive acid generator is indicated by JP,10-111569,A. Using the resin containing a polar-group content alicyclic functional group and an acidolysis nature machine for radiation sensitive material is indicated by JP,11-109632,A. The photoresist constituent containing the polymer which patent No. 3042618 was made to carry out copolymerization of the acrylate derivative which has lactone structure (meta) to other polymerization nature compounds, and was obtained is indicated.

[0006] As mentioned above, as for the resin containing the acidolysis nature machine used for the photoresist for far-ultraviolet-rays exposure, it is common to intramolecular to contain the cyclic-hydrocarbon radical of aliphatic series in coincidence. For this reason, resin became hydrophobicity and the trouble resulting from it existed. Although above various means to improve it were examined variously, there are many points still inadequate about the above-mentioned technique, and an improvement is desired.

[0007] The mixed acid generator of the sulfonium salt (carbon numbers 1-15 of an anion) of specification [JP,2000-292917,A], and a triarylsulfonium salt, To JP,2000-275845,A, the combination of the triphenylsulfonium salt of the perphloro alkane sulfonic acid of carbon numbers 4-8, and 2-alkyl-2-adamantyl (meta) acrylate, Specific sulfonium salt (carbon numbers 1-8 of an anion), the triphenylsulfonium salt of the perphloro alkane sulfonic acid of carbon numbers 4-8, or the mixed acid generator with iodonium salt is indicated by EP1041442A No.

[0008] Moreover, since it corresponds to detailed-ization of the further pattern, it is common to use deformation illumination and a phase shift mask, and many halftone phase shift masks are used for zona-orbicularis lighting and a contact hole by Rhine and the tooth-space pattern. It is the high resolving power at the time of using zona-orbicularis lighting, and it was desired for defocusing latitude to be large. It says that fluctuation of the width of face of Rhine accompanying [that defocusing latitude is large] a focal gap is small. When a halftone phase shift mask was used, there is a problem of the side lobe which the pattern section dissolves by the slight transmitted light, and this solution was desired.

[0009] Moreover, it had the problem of the sensibility fluctuation by the hole pitch dependency, the exposure margin, and preservation with the passage of time. Furthermore, it got worse also about the stability (PED) in the passage of time in irradiation equipment and besides equipment, and the problem of changing a pattern dimension was also produced. PED (Post Exposure Delay) stability is the paint film stability at the time of leaving it within irradiation equipment and out of equipment here until it performs overheating actuation after an exposure.

[0010] On the other hand, the positive type photoresist constituent using the acidolysis nature resin which has specific lactone structure is proposed by JP,2001-109154,A. Although such constituents are high sensitivity and high resolving power and being excelled in the edge roughness of a pattern, combination with the photo-oxide generating agent currently used conventionally is inadequate in an exposure margin and a development defect, and the further amelioration was desired.

[0011]

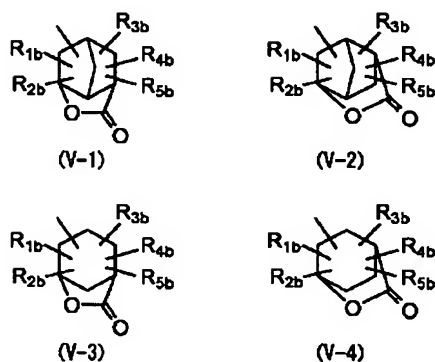
[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, with the well-known technique of the conventional photoresist constituent, since there was a problem in many properties especially exposure margin, and development defect of a resist, the further amelioration was desired. Therefore, the purpose of this invention is to offer the positive-resist constituent which was excellent also about the exposure margin and the development defect.

[0012]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining wholeheartedly the component of a positive type chemistry multiplier system resist constituent, by using acidolysis nature resin and a specific acid generator, this invention person etc. knew that the purpose of this invention would be attained, and resulted in this invention. That is, the above-mentioned purpose is attained by the following configuration.

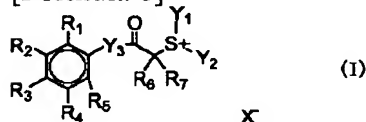
[0013] (1) Positive-resist constituent characterized by containing the acid generator shown in the following formula (I) which generates an acid by the exposure of the resin which has an aliphatic-cyclic-hydrocarbon radical in the repeat unit which has the radical expressed with the (A) following general formula (V-1) - (V-4) either, and others, and the dissolution rate to an alkali developer increases according to an operation of an acid, (B) activity beam of light, or a radiation.

[Formula 5]



In general formula (V-1) - (V-4), R1 b-R5b expresses the alkyl group, cycloalkyl radical, or alkenyl radical which may have the hydrogen atom and the substituent independently respectively. Two of R1 b-R5b may form a ring unitedly.

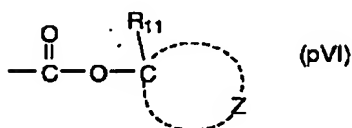
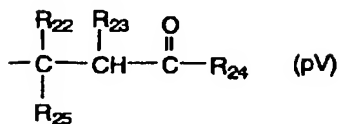
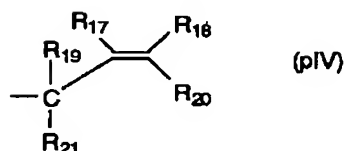
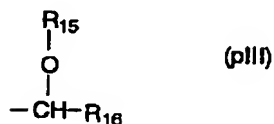
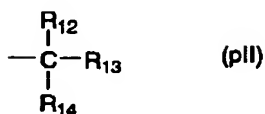
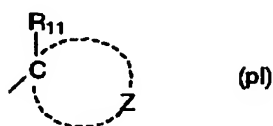
[Formula 6]



Among a formula (I), a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, a halogen atom, an alkyloxy carbonyl group, or an aryl group may be expressed, at least two or more of R1-R5 may join together, and R1-R5 may form a ring structure. R6 and R7 express a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or an aryl group. The aromatic series radical containing an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or a hetero atom may be expressed, Y1 and Y2 may join together, and Y1 and Y2 may form a ring. Y3 expresses single bond or a divalent connection radical. X- expresses a non-nucleophilicity anion. However, at least one of at least one of R1-the R5, Y1, or the Y2 joins together, a ring is formed, or at least one of at least one of R1-the R5, R6, or the R7 joins together, and a ring is formed. In addition, it may join together through a connection radical and you may have two or more structures of a formula (I) in the location of either either R1-R7 Y1 or Y2.

A positive-resist constituent given in the above (1) characterized by containing at least one sort chosen from the group of a repeat unit which has the substructure in which the resin of (2) and (A) contains the alicyclic hydrocarbon shown by the following general formula (pI) - the general formula (pVI).

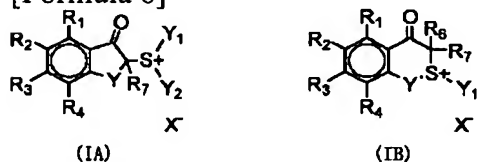
[Formula 7]



R11 expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, or sec-butyl among a formula, and Z expresses an atomic group required to form an alicyclic hydrocarbon radical with a carbon atom. R12-R16 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however either at least one, or R15 and R16 express an alicyclic hydrocarbon radical among R12-R14. R17-R21 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of a hydrogen atom and 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R17-R21 expresses an alicyclic hydrocarbon radical. Moreover, R19 or R21 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching. R22-R25 express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon radical of the straight chain of 1-4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R22-R25 expresses an alicyclic hydrocarbon radical. Moreover, it may join together mutually and R23 and R24 may form the ring.

The above (1) characterized by the acid generator of (3) and (B) being the compound expressed with the following general formula (IA) or (IB), and a positive-resist constituent given in (2).

[Formula 8]



R1-R4, R7, Y1 and Y2, and X- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IA), and Y expresses single bond or a divalent connection radical. R1-R4, R6, R7 and Y1, and X- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IB), and Y expresses single bond or a divalent connection radical.

(4) A positive-resist constituent given in either of above-mentioned (1) - (3) characterized by furthermore containing (C) basicity compound.

(5) A positive-resist constituent given in either of above-mentioned (1) - (4) characterized by furthermore containing the (D) fluorine and/or a silicon system surface active agent.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the component used for this invention is explained to a detail.

[1] Resin which the dissolution rate to an alkali developer increases according to an operation of the (A) acid (it is also called "acidolysis nature resin").

[0015] In general formula (V-1) - (V-4), R1 b-R5b expresses the alkyl group, cycloalkyl radical, or alkenyl radical which may have the hydrogen atom and the substituent independently respectively. Two of R1 b-R5b may form a ring unitedly.

[0016] In general formula (V-1) - (V-4), as an alkyl group in R1 b-R5b, the alkyl group of the shape of a straight chain and the letter of branching is mentioned, and you may have the substituent. As an alkyl group of the shape of a straight chain, and the letter of branching, the shape of a straight chain of 1-12 carbon numbers and the letter alkyl group of branching are desirable, are the shape of a straight chain of 1-10 carbon numbers, and a letter alkyl group of branching more preferably, and are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group still more preferably

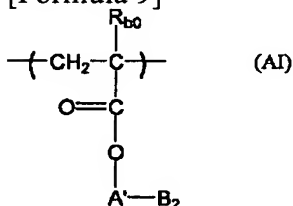
[0017] As a cycloalkyl radical in R1 b-R5b, the thing of 3-8 carbon numbers, such as a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, and a cyclo octyl radical, is desirable. As an alkenyl radical in R1 b-R5b, the thing of 2-6 carbon numbers, such as a vinyl group, a propenyl radical, a butenyl group, and a hexenyl radical, is desirable. Moreover, as a ring which two of R1 b-R5b combine and form, three to 8 membered-rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a cyclooctane ring, are mentioned. In addition, R1 b-R5b in general formula (V-1) - (V-4) may be connected with any of the carbon atom which constitutes the annular frame.

[0018] Moreover, as a desirable substituent which the above-mentioned alkyl group, a cycloalkyl radical, and an alkenyl radical may have, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), the acyl group of carbon numbers 2-5, the acyloxy radical of carbon numbers 2-5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, the alkoxy carbonyl group of carbon numbers 2-5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0019] As a repeat unit which has the radical expressed with general formula (V-1) - (V-4), the repeat unit expressed with the following general formula (AI) can be mentioned.

[0020]

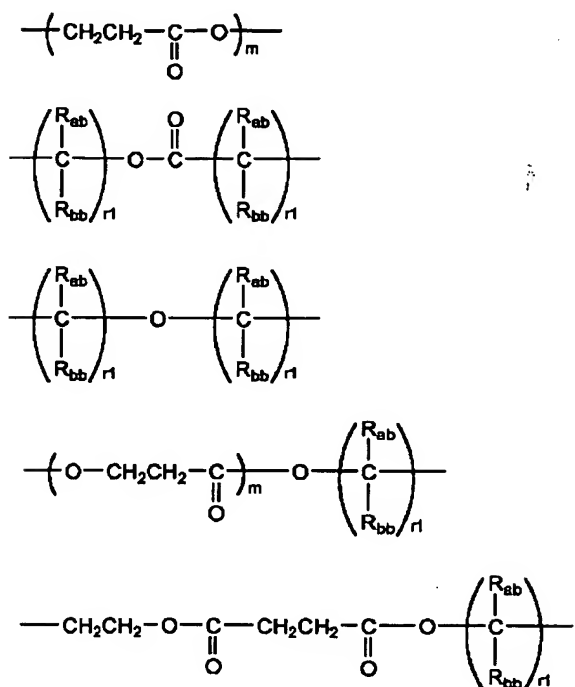
[Formula 9]



[0021] Rb0 expresses the permutation or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-4 among a general formula (AI). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R1b in said general formula (V-1) - (V-4) may have as a desirable substituent which the alkyl group of Rb0 may have is mentioned. As a halogen atom of Rb0, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. Rb0 has a desirable hydrogen atom. A' expresses single bond, a ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent radical that combined these. B-2 expresses the radical shown by either the general formula (V-1) - (V-4) inside. In A', the thing of the following type is mentioned as a this ***** divalent radical, for example.

[0022]

[Formula 10]

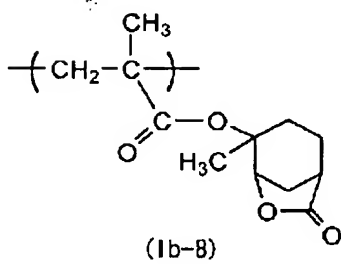
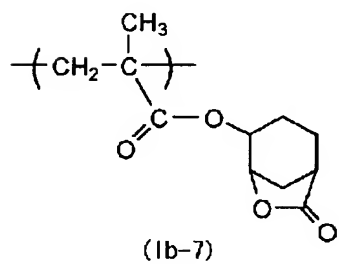
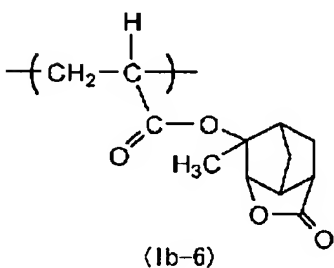
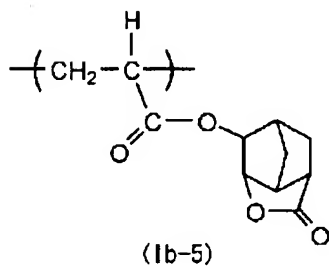
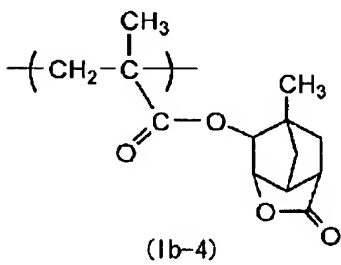
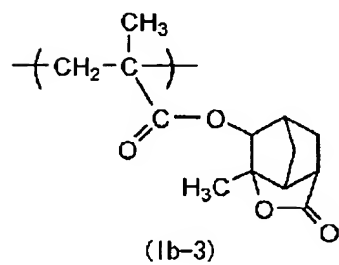
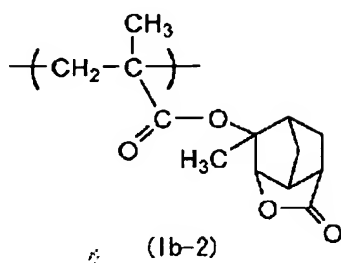
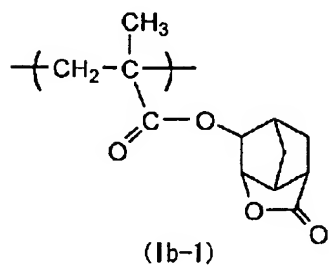


[0023] In the above-mentioned formula, Rab and Rbb express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and carbon numbers 1-4 can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r1 -- the integer of 1-10 -- the integer of 1-4 is expressed preferably. m -- the integer of 1-3 -- 1 or 2 is expressed preferably.

[0024] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (AI) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

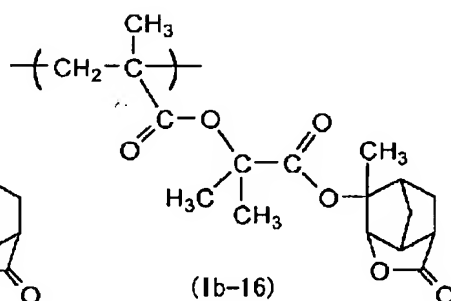
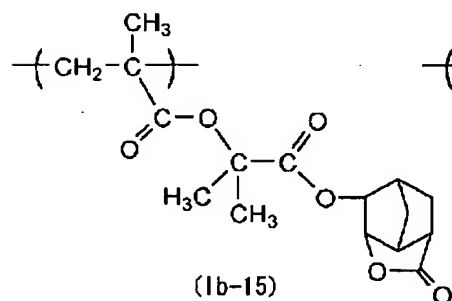
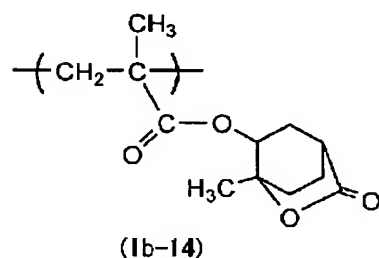
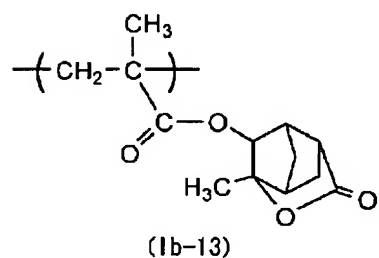
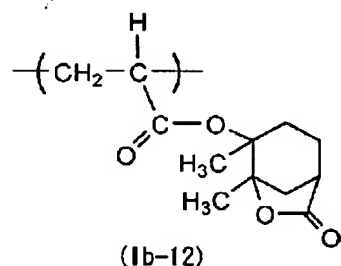
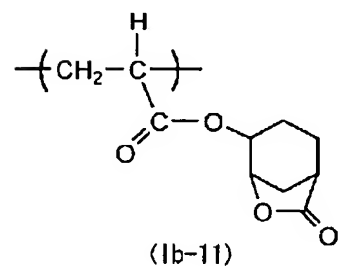
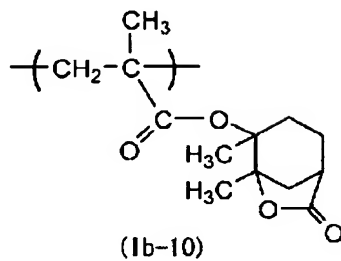
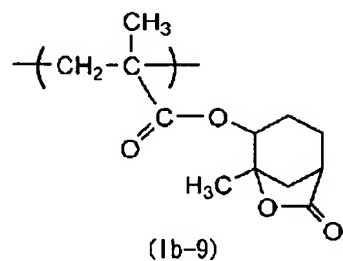
[0025]

[Formula 11]



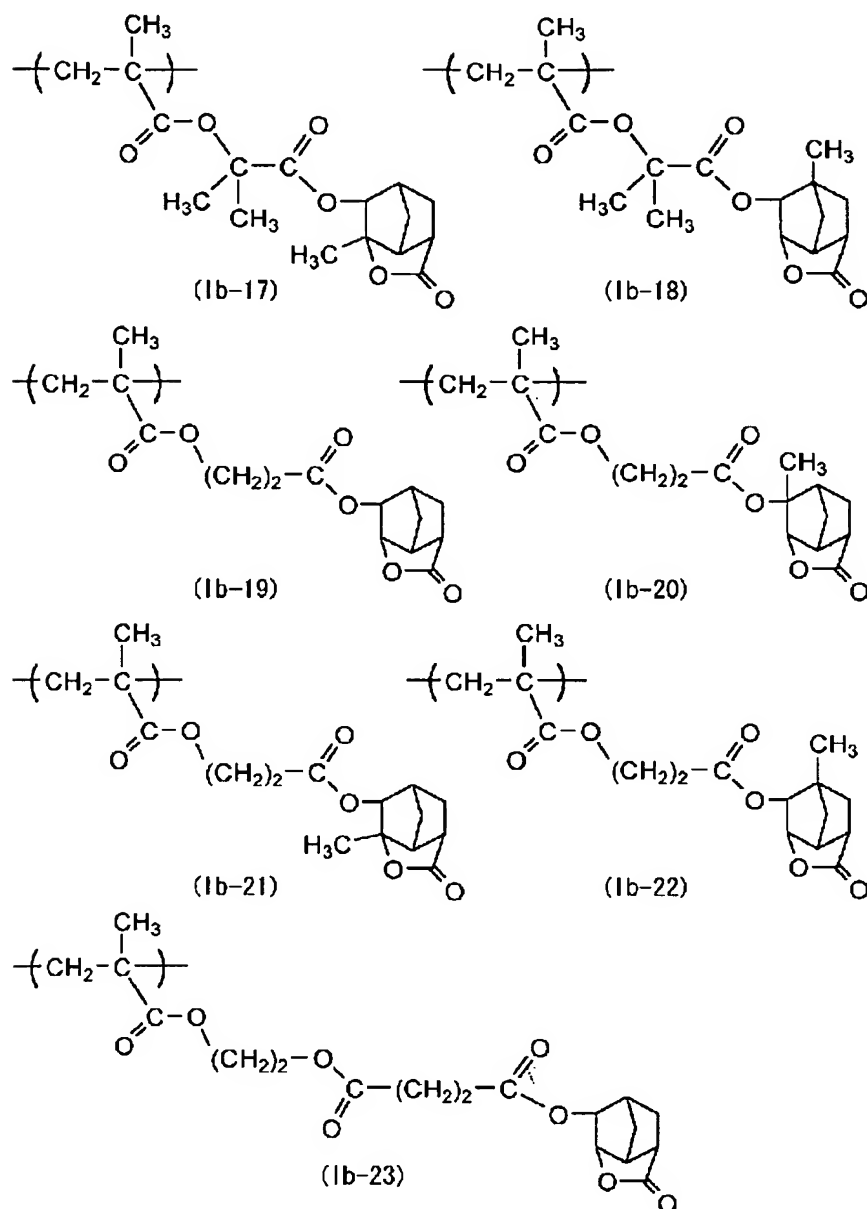
[0026]

[Formula 12]



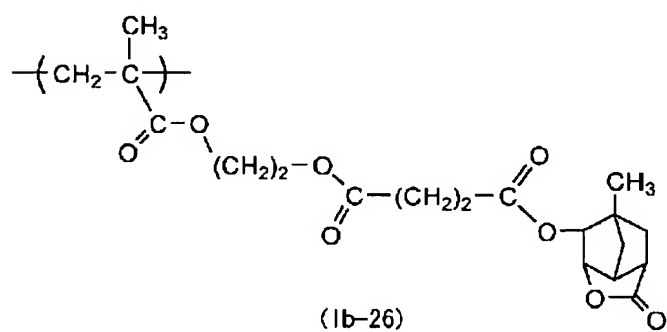
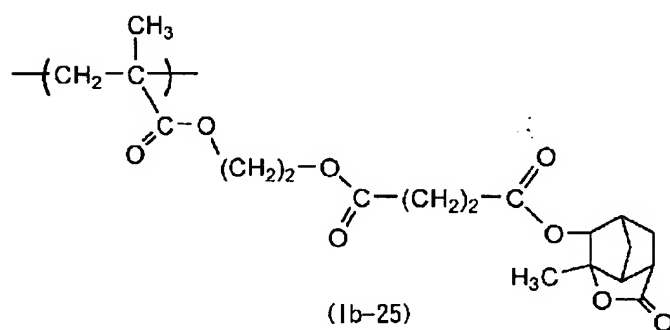
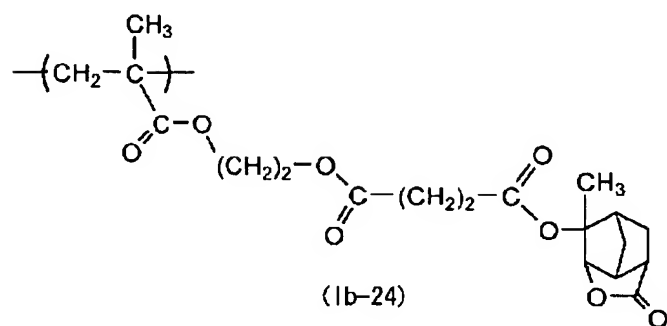
[0027]

[Formula 13]

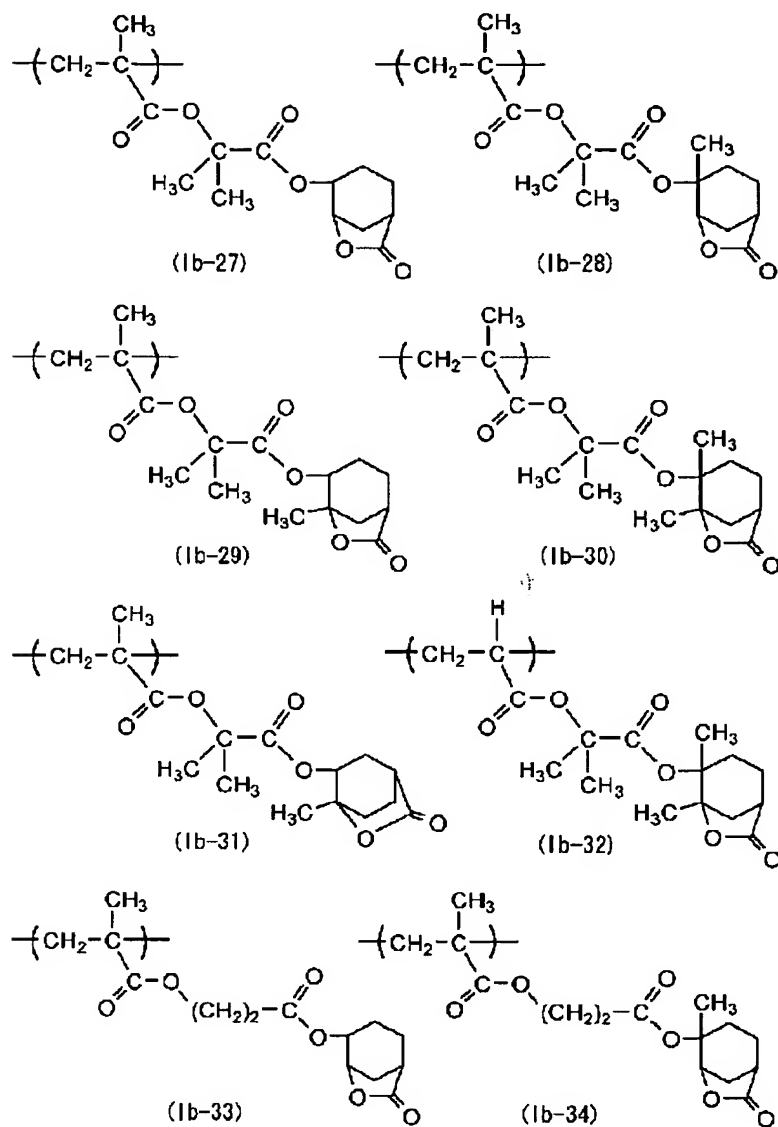


[0028]

[Formula 14]

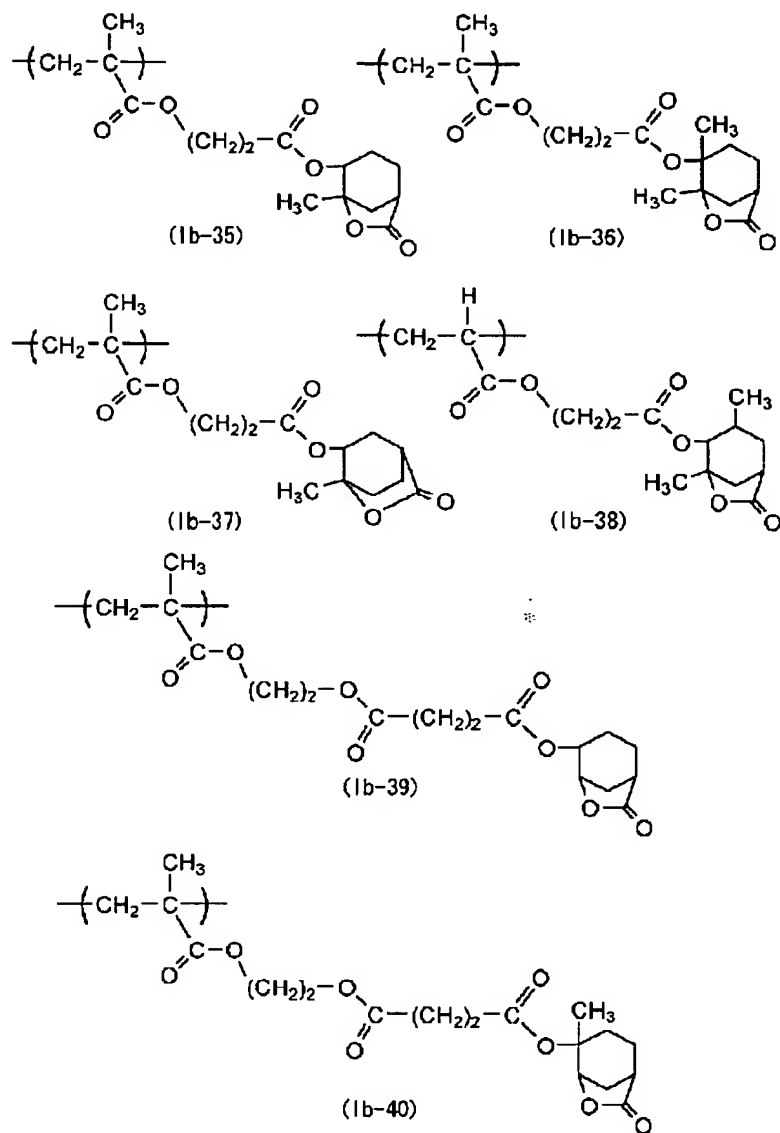


[0029]
[Formula 15]



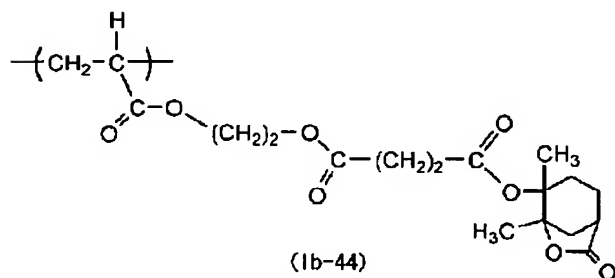
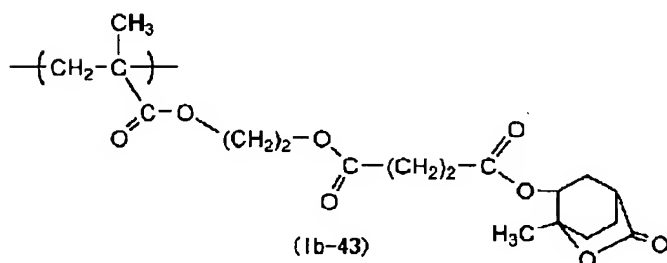
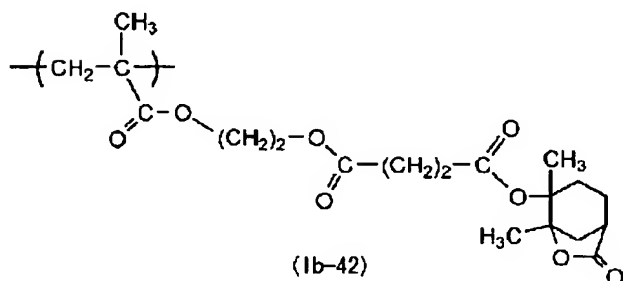
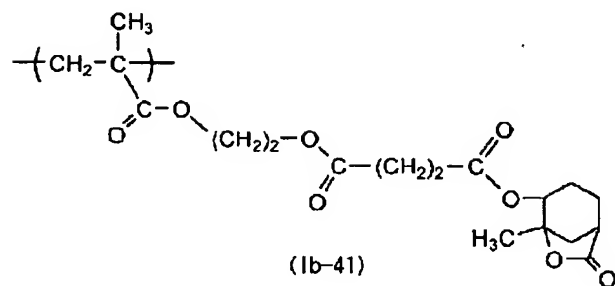
[0030]

[Formula 16]



[0031]

[Formula 17]



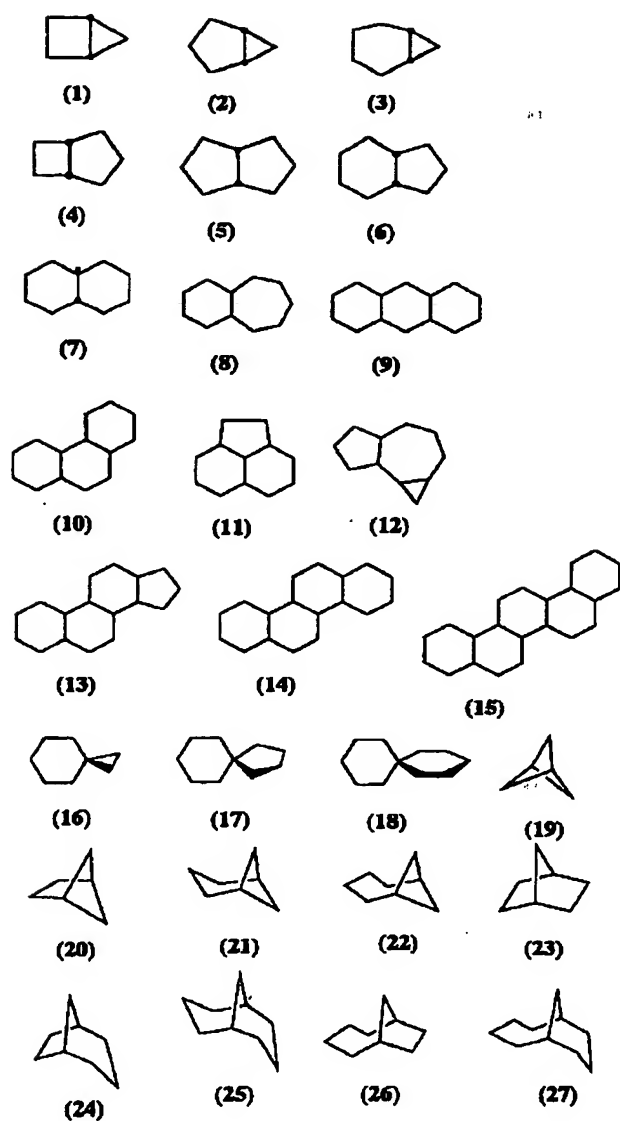
[0032] The repeat unit which has the radical expressed with the above-mentioned general formula (V-1) - (V-4) either as (A) acidolysis nature resin of this invention, And if it is resin which otherwise has an aliphatic-cyclic-hydrocarbon radical and the dissolution rate to an alkali developer increases according to an operation of an acid Although any are sufficient, it is desirable that it is resin containing at least one sort chosen from the group of a repeat unit which has a substructure containing the alicyclic hydrocarbon shown by the above-mentioned general formula (pI) - the general formula (pVI).

[0033] In general formula (pI) - (pVI), the straight chain which has 1-4 carbon atoms which may be a permutation or unsubstituted any as an alkyl group in R12-R25, or the alkyl group of branching is expressed. As the alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, etc. are mentioned, for example. Moreover, as further substituent of the above-mentioned alkyl group, the alkoxy group of 1-4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom), an acyl group, an acyloxy radical, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxy carbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

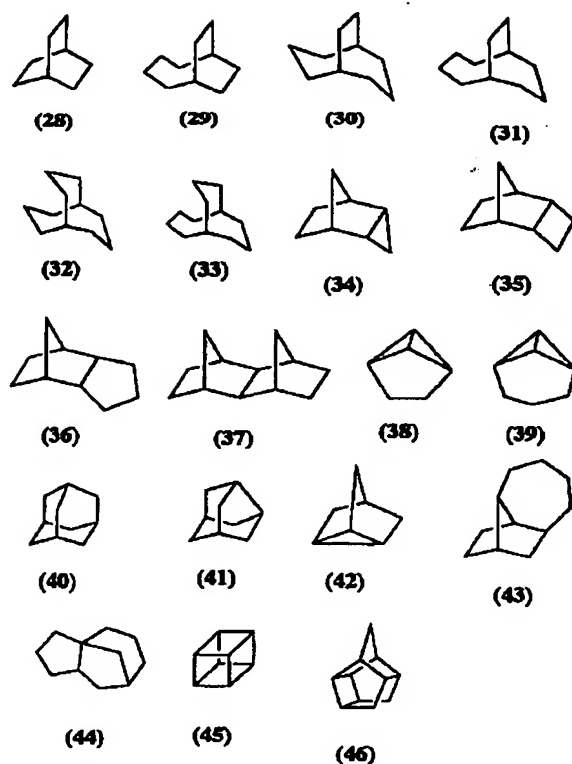
[0034] As an alicyclic hydrocarbon radical which the alicyclic hydrocarbon radical, or Z and the carbon atom in R11-R25 form, a monocycle type or a polycyclic type is sufficient. Specifically, the radical which has with a carbon numbers of five or more mono-cyclo, bicyclo one, tricyclo one, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. The carbon number has 6-30 desirable pieces, and especially its 7-25 carbon numbers are desirable. These alicyclic hydrocarbon radicals may have the substituent. Below, the example of structure of an alicyclic part is shown among alicyclic hydrocarbon radicals.

[0035]

[Formula 18]

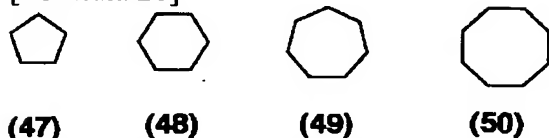


[0036]
[Formula 19]



[0037]

[Formula 20]



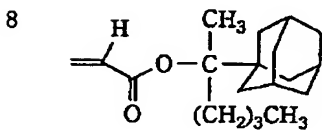
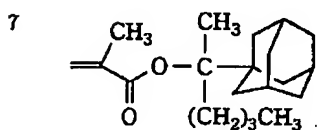
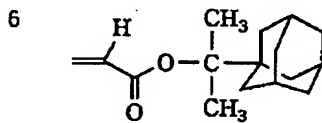
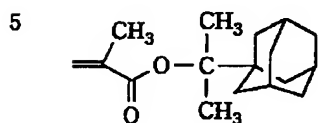
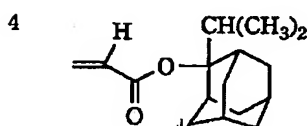
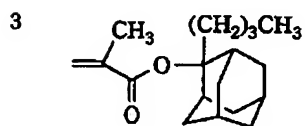
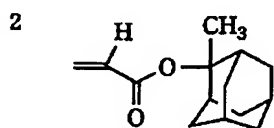
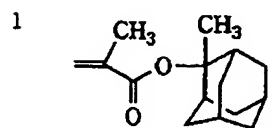
[0038] In this invention, an adamantanyl radical, a NORUADA man chill radical, decalin residue, a tricyclo deca nil radical, a tetracyclo dodecanyl radical, a norbornyl radical, a cedrol radical, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo deca nil radical, and a cyclo dodecanyl radical can be mentioned as what has the above-mentioned desirable alicyclic part. They are an adamantanyl radical, decalin residue, a norbornyl radical, a cedrol radical, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, a cyclo deca nil radical, and a cyclo dodecanyl radical more preferably.

[0039] As a substituent of these alicyclic hydrocarbon radicals, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group are mentioned. The substituent chosen from the group which low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, become from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably as an alkyl group is expressed. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As the above-mentioned alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned.

[0040] The structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin - (pVI) is applicable to protection of an alkali fusibility radical. As an alkali fusibility radical, well-known various radicals are mentioned in this technical field. A carboxylic-acid radical, a sulfonic group, a phenolic group, a thiol group, etc. are mentioned, and, specifically, they are a carboxylic-acid radical and a sulfonic group preferably. The radical preferably expressed with following general formula (pVII) - (pXI) as an alkali fusibility radical protected with the structure shown by general formula (pI) in the above-mentioned resin - (pVI) is mentioned.

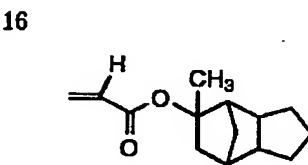
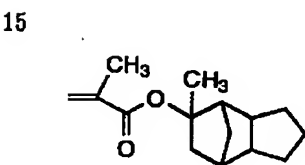
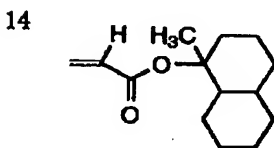
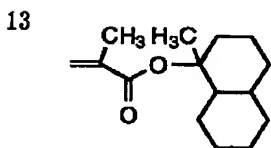
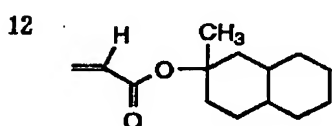
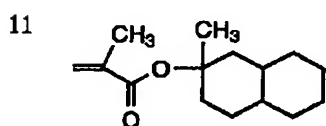
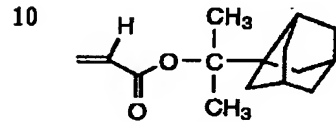
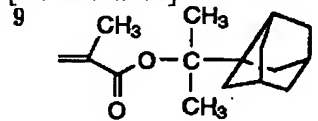
[0041]

[Formula 21]



[0047]

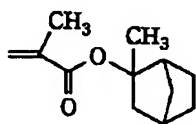
[Formula 24]



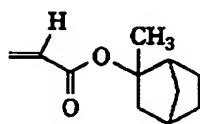
[0048]

[Formula 25]

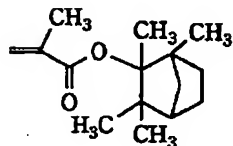
17



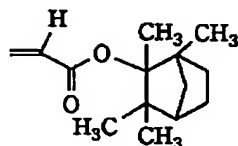
18



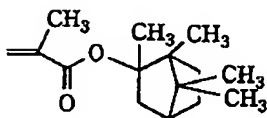
19



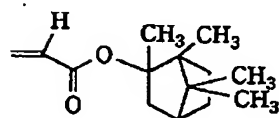
20



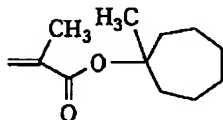
21



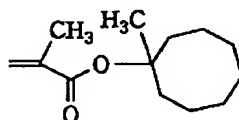
22



23



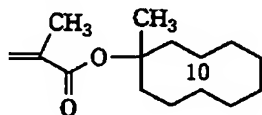
24



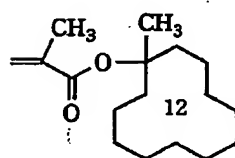
[0049]

[Formula 26]

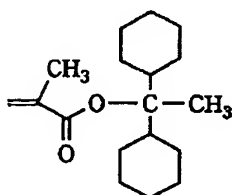
25



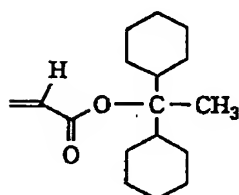
26



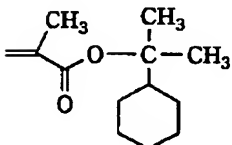
27



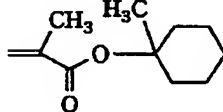
28



29



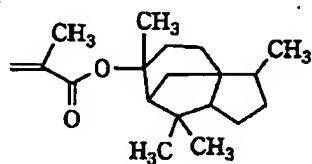
30



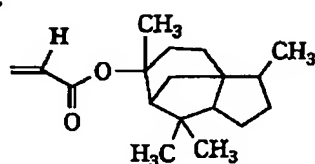
[0050]

[Formula 27]

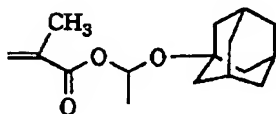
31



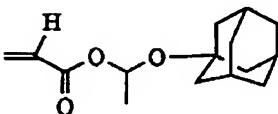
32



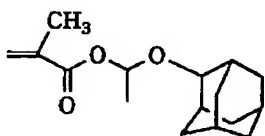
33



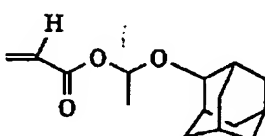
34



35



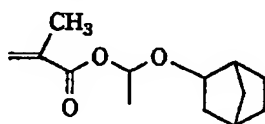
36



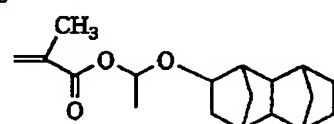
[0051]

[Formula 28]

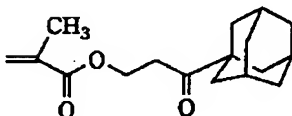
37



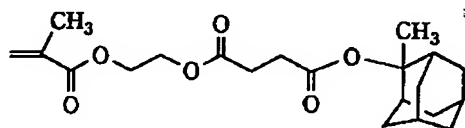
38



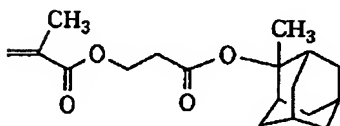
39



40



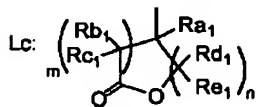
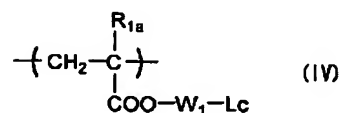
41



[0052] The acidolysis nature resin of this invention can contain the repeat unit which has the lactone structure further expressed with the following general formula (IV).

[0053]

[Formula 29]



[0054] R_{1a} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (IV). W₁ expresses the combination of independent [which is chosen from the group which consists of single bond, an alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, and an ester group], or two radicals or more. R_{a1}, R_{b1}, R_{c1}, R_{d1}, and R_{e1} express a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 independently respectively. m and n express the integer of 0-3 independently respectively, and m+n is six or less [2 or more].

[0055] As an alkyl group of the carbon numbers 1-4 of R_{a1}-R_{e1}, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, etc. can be mentioned.

[0056] In a general formula (IV), the radical expressed with the following type can be mentioned as an alkylene group of W₁.

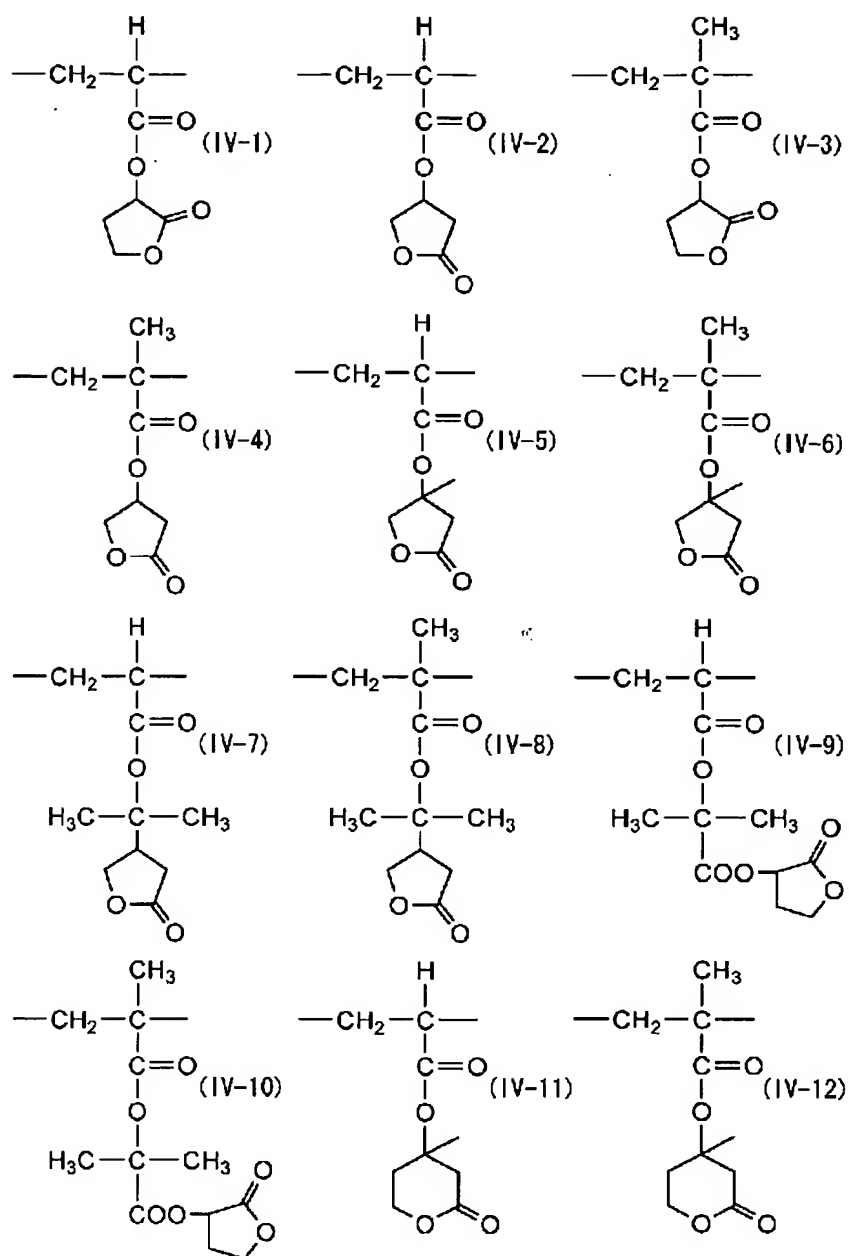
- R_f and R_g express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the [C (R_f) and (R_g)] r₁-above-mentioned type, and even if both are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r₁ is the integer of 1-10.

[0057] As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy radical, a cyano group, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a permutation alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxy carbonyl group, and an acyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, a cyclo propyl group, cyclo butyl, and a cyclopentyl group, can be mentioned here. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a permutation alkoxy group. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. An acetoxy radical etc. is mentioned as an acyloxy radical. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0058] Although the example of the monomer which is equivalent to the repeat structural unit shown by the general formula (IV) hereafter is shown, it is not limited to these.

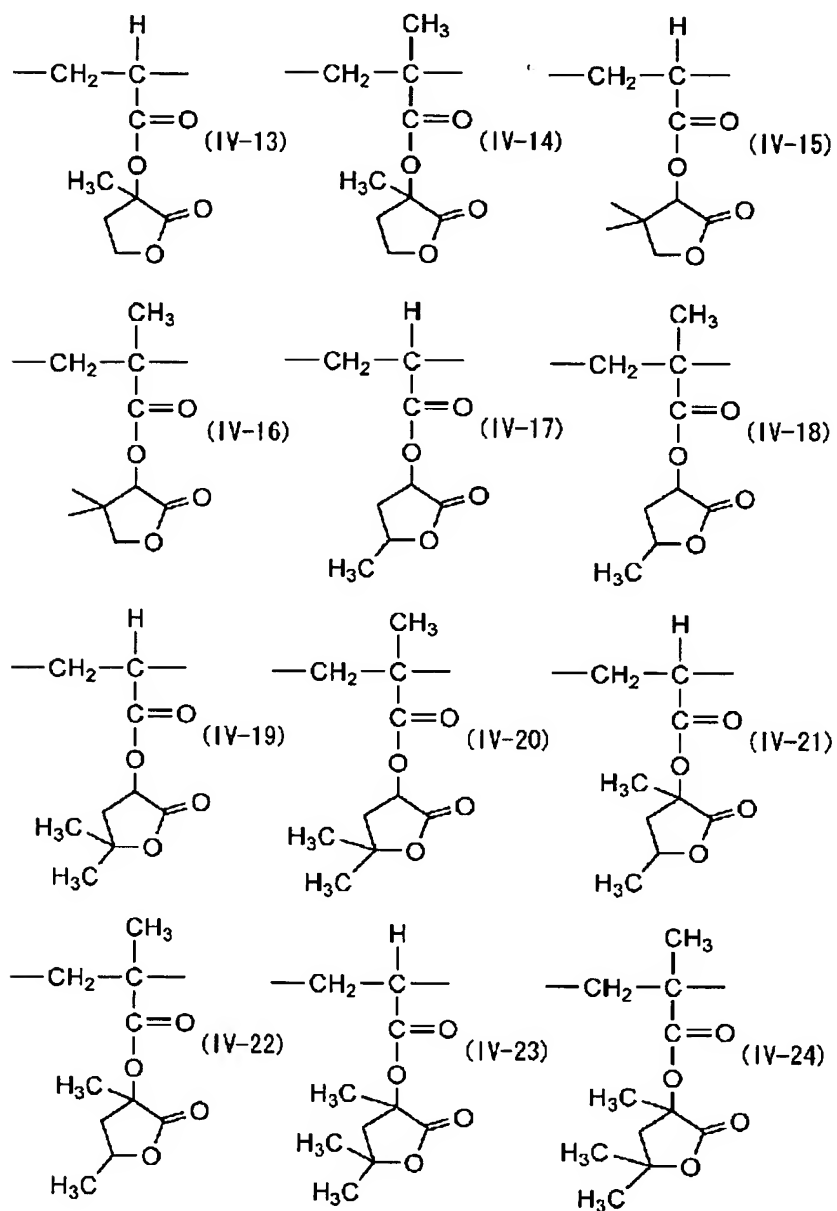
[0059]

[Formula 30]



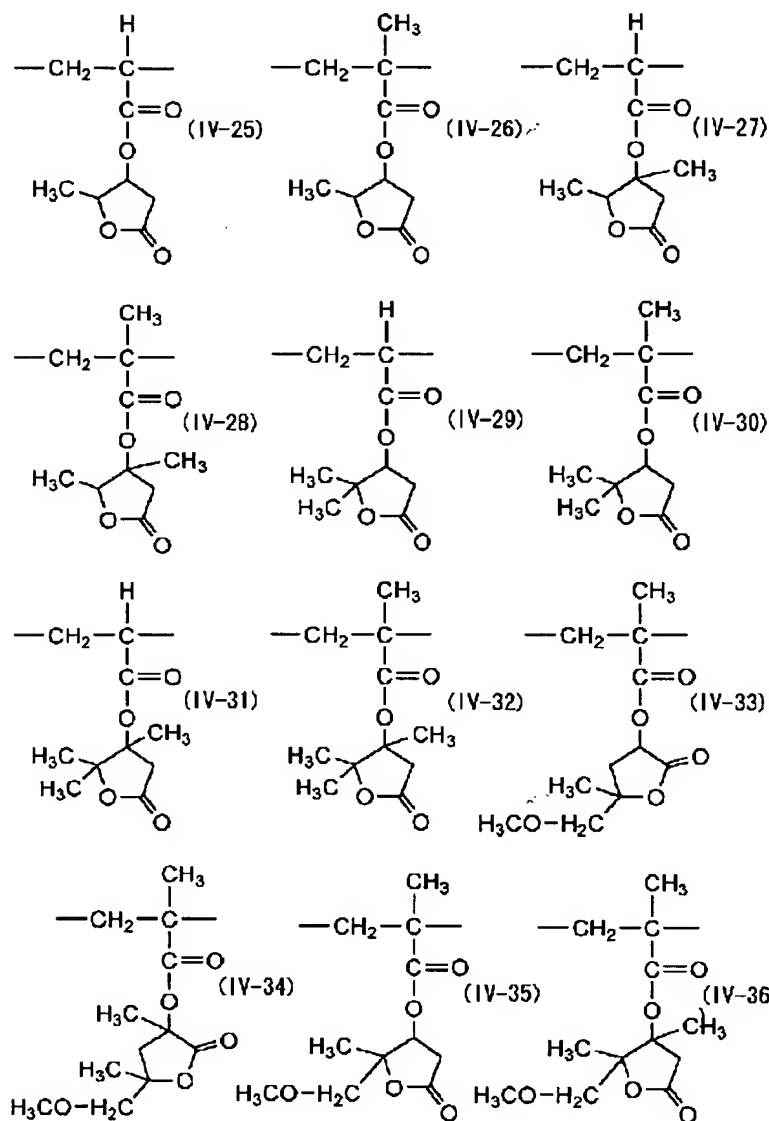
[0060]

[Formula 31]



[0061]

[Formula 32]

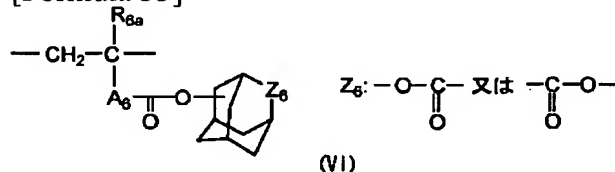


[0062] In the example of the above-mentioned general formula (IV), - (IV-36) is desirable from the point that an exposure margin becomes fitness more (IV-17). Furthermore, what has acrylate structure from the point that edge roughness becomes good, as structure of a general formula (IV) is desirable.

[0063] Moreover, the acidolysis nature resin of this invention can contain the repeat unit further expressed with the following general formula (VI).

[0064]

[Formula 33]



[0065] In a general formula (VI), A6 expresses the combination of independent [which is chosen from the group which consists of single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, a ether group, a thioether radical, a carbonyl group, and an ester group], or two radicals or more. R6a expresses a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, a cyano group, or a halogen atom.

[0066] In a general formula (VI), the radical expressed with the following type can be mentioned as an alkylene group of A6.

- Rnf and Rng express a hydrogen atom, an alkyl group, a permutation alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the [C(Rnf)] (Rng) r-above-mentioned type, and even if both

are the same, they may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and butyl, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a permutation alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of the carbon numbers 1-4, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. *r* is the integer of 1-10. In a general formula (VI), as a cyclo alkylene group of A6, ten things are mentioned from a carbon number 3, and a cyclo pentene radical, a cyclo hexylene radical, a cyclo octylene radical, etc. can be mentioned.

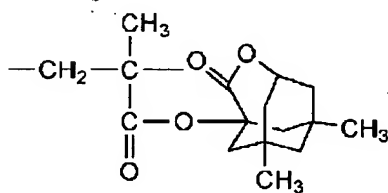
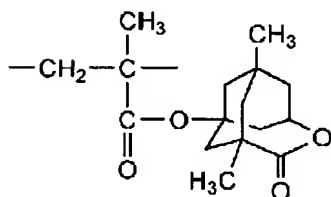
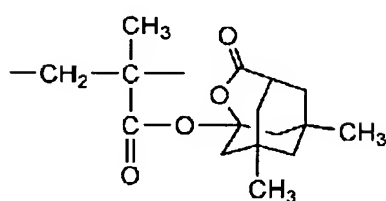
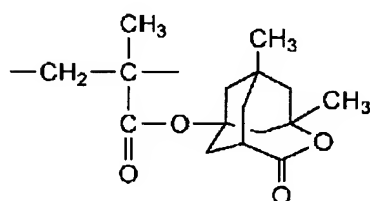
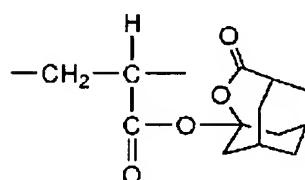
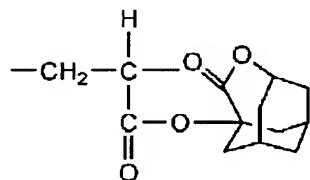
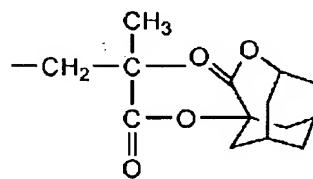
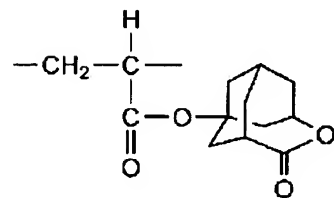
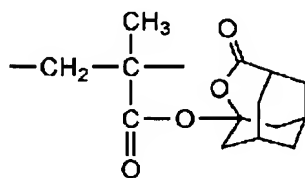
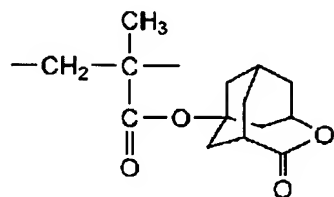
[0067] The owner pons type alicyclic ring containing Z6 may have the substituent. As a substituent, a halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), an alkoxy carbonyl group (preferably carbon numbers 1-5), an acyl group (for example, a formyl group, benzoyl), an acyloxy radical (for example, propyl carbonyloxy group, a benzoyloxy radical), an alkyl group (preferably carbon numbers 1-4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and an alkyl sulfonyl sulfamoyl group (-CONHSO₂CH₃ grade) are mentioned, for example. In addition, the alkyl group as a substituent may be further permuted by the hydroxyl group, the halogen atom, the alkoxy group (preferably carbon numbers 1-4), etc.

[0068] In a general formula (VI), the oxygen atom of the ester group combined with A6 may be combined in which location of the carbon atom which constitutes the owner pons type alicyclic ring structure containing Z6.

[0069] Although the example of the repeat unit expressed with a general formula (VI) below is given, it is not limited to these.

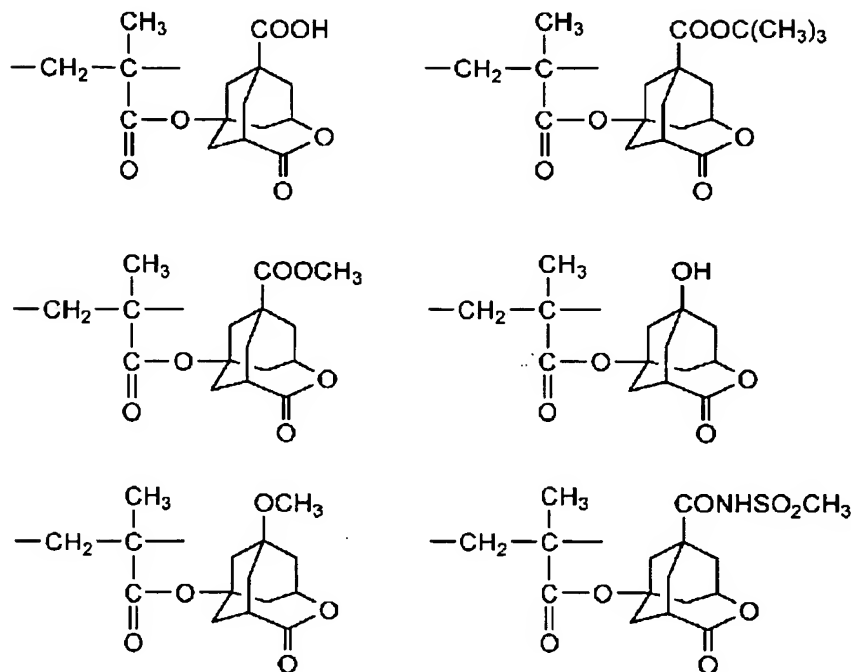
[0070]

[Formula 34]



[0071]

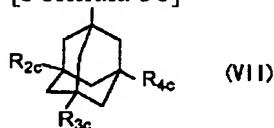
[Formula 35]



[0072] Furthermore, the repeat unit which has the radical expressed with the following general formula (VII) may be contained.

[0073]

[Formula 36]



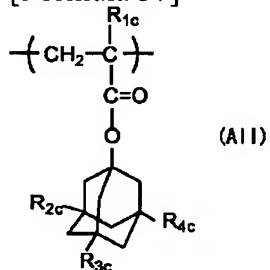
[0074] R2 c-R4c expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively among a general formula (VII). However, at least one of R2 c-R4c expresses a hydroxyl group.

[0075] The radicals expressed with a general formula (VII) are a dihydroxy object and a mono-hydroxy object preferably, and are dihydroxy objects more preferably.

[0076] As a repeat unit which has the radical expressed with a general formula (VII), the repeat unit expressed with the following general formula (AII) can be mentioned.

[0077]

[Formula 37]

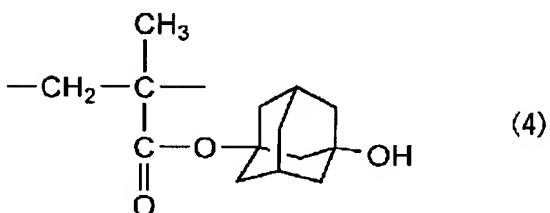
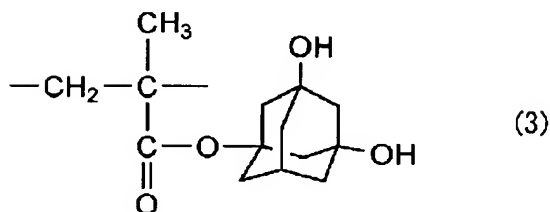
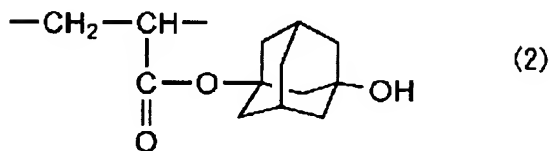
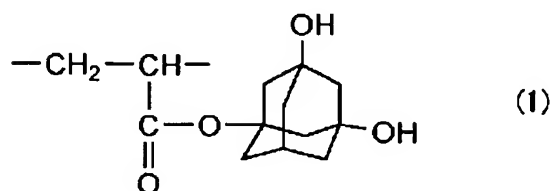


[0078] R1c expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (AII). R2 c-R4c expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively. However, at least one of R2 c-R4c expresses a hydroxyl group.

[0079] Although the example of a repeat unit of having the structure expressed with a general formula (AII) below is given, it is not limited to these.

[0080]

[Formula 38]



[0081] (A) In addition to the above-mentioned repeat structural unit, further, the acidolysis nature resin which is a component can contain various repeat structural units in order to adjust dry etching resistance, standard developer fitness and substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general required property of a resist, thermal resistance, sensibility, etc.

[0082] Although the repeat structural unit equivalent to the following monomer can be mentioned as such a repeat structural unit, it is not limited to these. Thereby, fine tuning of the adhesion to the substrate of the engine performance required of acidolysis nature resin, the solubility over (1) spreading solvent, (2) film-production nature (glass transition point), (3) alkali development property, (4) ***** (relative-degree-of-intimacy aquosity, alkali fusibility radical selection), and (5) unexposed parts, (6) dry-etching resistance, etc. is attained especially. The compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from for example, acrylic ester, methacrylic ester, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl ester as such a monomer can be mentioned.

[0083] Specifically, the following monomers can be mentioned. Acrylic ester (the carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1-10 preferably) : A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc.

[0084] Methacrylic ester (the carbon number of an alkyl group is alkylmethacrylate of 1-10 preferably) : Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, Amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol propane mono-methacrylate, pentaerythritol mono-methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.

[0085] Acrylamides: Acrylamide, N-alkyl acrylamide (carbon numbers 1-10 as an alkyl group) for example, there are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, a hydroxyethyl radical, etc. N and N-dialkyl acrylamide (carbon numbers 1-10 as an

alkyl group) For example, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc. with a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc.

[0086] Methacrylamide: Methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as alkyl group, there are thing of carbon numbers 1-10, for example, methyl group, ethyl group, t-butyl, ethylhexyl radical, hydroxyethyl radical, cyclohexyl radical, etc.), N, and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group), N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, etc.

[0087] Allyl compound: Allyl ester, allyloxy ethanol (for example, an acetic-acid allyl compound, allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, a lactic-acid allyl compound, etc.), etc.

[0088] vinyl ether: -- alkyl vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --) Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.

[0089] Vinyl ester: Vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, etc.

[0090] Itaconic-acid dialkyls: Dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. The dialkyl ester or monoalkyl ester of boletic acid; dibutylfumarate etc.

[0091] In addition, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc.

[0092] In addition, copolymerization may be carried out as long as it is the unsaturated compound of the monomer equivalent to the above-mentioned various repeat structural units, and copolymerizable addition polymerization nature.

[0093] In acidolysis nature resin, further, the content mole ratio of each repeat structural unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of a resist, standard developer fitness and substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general requirement of a resist, thermal resistance, sensibility, etc.

[0094] the content of the repeat unit which has the radical expressed with a general formula (V-1) - (V-4) either among acidolysis nature resin -- all 2-50-mol % in a repeat structural unit -- desirable -- more -- desirable -- 5-40-mol % -- it is 10-30-mol % still more preferably. the content of the repeat unit which has a substructure containing the alicyclic hydrocarbon expressed with general formula (pI) - (pVI) among acidolysis nature resin -- all 30-70-mol % in a repeat structural unit -- desirable -- more -- desirable -- 35-65-mol % -- it is 40-60-mol % still more preferably.

[0095] moreover, the account of a top, although the content in the resin of the repeat structural unit based on the monomer of the further copolymerization component can also be suitably set up according to the engine performance of a desired resist Less than [99 mol %] is desirable to the total number of mols which the repeat structural unit which has a substructure containing the alicyclic hydrocarbon expressed with the repeat unit and above-mentioned general formula (pI) which generally have the radical expressed with the above-mentioned general formula (V-1) - (V-4) either - (pVI) totaled. It is less than [80 mol %] preferably [it is more desirable and] to a 90 mol % less or equal and a pan.

[0096] The acidolysis nature resin used for this invention is compoundable according to a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general composition approach, are a package or a monomer kind is taught to a reaction container in the middle of a reaction. The need is accepted in this. A reaction solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketones like a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone After making it dissolve in an ester solvent like ethyl acetate, and the solvent which dissolves the constituent of this invention like the further below-mentioned propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and considering as homogeneity, A polymerization is made to start using the radical initiators (an azo system initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon. An initiator is added by an addition or division by request, after reaction termination, it supplies to a solvent and desired polymers are collected by approaches, such as fine particles or solid recovery. The concentration of a reaction is 20 % of the weight or more, and is 40 % of the weight or more still more preferably 30% of the weight or more preferably. Reaction temperature is 10 degrees C - 150 degrees C, and is 50-100 degrees C

still more preferably 30 degrees C - 120 degrees C preferably.

[0097] The weight average molecular weight of the resin concerning this invention is 1,000-200,000 preferably as a polystyrene reduced property by the GPC method. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if weight average molecular weight exceeds 200,000 not much preferably, since degradation of thermal resistance or dry etching resistance is seen less than by 1,000, the result which is not not much desirable -- film production nature deteriorates -- is produced.

[0098] In the positive-resist constituent of this invention, among [all] resist solid content, the loadings in the whole constituent of all the resin concerning this invention have 40 - 99.99 desirable % of the weight, and are 50 - 99.97 % of the weight more preferably.

[0099] [2] Compound which generates an acid by the exposure of (B) activity beam of light or a radiation (henceforth the (B) component or an acid generator)

The acid generator used for this invention is a compound shown in the above-mentioned formula (I) which generates an acid by the exposure of an activity beam of light or a radiation, and its compound shown by the formula (IA) or the formula (IB) is more desirable. Among a formula (I), a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, a halogen atom, an alkyloxy carbonyl group, or an aryl group may be expressed, at least two or more of R1-R5 may join together, and R1-R5 may form a ring structure. R6 and R7 express a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or an aryl group. Y3 which Y1 and Y2 may express the aromatic series radical containing an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, or a hetero atom, and Y1 and Y2 may join together, and may form a ring expresses single bond or a divalent connection radical. X- expresses a non-nucleophilicity anion. However, at least one of at least one of R1 to the R5, Y1, or the Y2 joins together, a ring is formed, or at least one of at least one of R1 to the R5, R6, or the R7 joins together, and a ring is formed. In addition, it may join together through a connection radical and you may have two or more structures of a formula (I) in the location of either either of R1 to R7, Y1 or Y2.

[0100] The alkyl group of R1-R7 is an alkyl group which is not permuted [a permutation or], is an alkyl group of carbon numbers 1-5 preferably, and can mention a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, t-butyl, etc. as a non-permuted alkyl group, for example. The alkoxy group in the alkoxy group and alkyloxy carbonyl group of R1-R5 is an alkoxy group which is not permuted [a permutation or], is an alkoxy group of carbon numbers 1-5 preferably, and can mention a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. as a non-permuted alkoxy group, for example. The aryl group of R1-R7, and Y1 and Y2 is an aryl group which is not permuted [a permutation or], is an aryl group of carbon numbers 6-14 preferably, and can mention a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. as a non-permuted aryl group, for example. As a halogen atom of R1-R5, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0101] The alkyl group of Y1 and Y2 is an alkyl group which is not permuted [a permutation or], and is an alkyl group of carbon numbers 1-30 preferably. As a non-permuted alkyl group, annular alkyl groups, such as the alkyl group of the shape of a straight chain, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl, and the letter of branching and a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, an adamantyl radical, a norbornyl group, and a BORONIRU radical, can be mentioned, for example.

[0102] The aralkyl radical of Y1 and Y2 is an aralkyl radical which is not permuted [a permutation or], is an aralkyl radical of carbon numbers 7-12 preferably, and can mention benzyl, a phenethyl radical, a cumyl radical, etc. as a non-permuted aralkyl radical, for example.

[0103] The aromatic series radical containing a hetero atom expresses the radical which has a hetero atom, for example, a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, etc. on aromatic series radicals, such as an aryl group of carbon numbers 4-14. As an aromatic series radical containing the hetero atom of Y1 and Y2, it is an aromatic series radical containing the hetero atom which is not permuted [a permutation or], and heterocycle type aromatic hydrocarbon radicals, such as a furan, a thiophene, a pyrrole, a pyridine, and Indore, are mentioned as a non-permuted thing, for example.

[0104] It may join together and Y1 and Y2 may form a ring with S+ in a formula (I). in this case -- as the radical which Y1 and Y2 combine and form -- the alkylene group of carbon numbers 4-10 -- desirable -- a butylene radical, a pentene radical, and a hexylene radical -- a butylene radical and a pentene radical can be mentioned especially preferably. Moreover, it may combine with Y1 and Y2, and the hetero atom may be included in the ring formed with S+ in a formula (I).

[0105] Each of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an aryl group, and an aralkyl radical may be permuted by a nitro group, a halogen atom, a carboxyl group, the hydroxyl group, the amino group, the cyano group, the alkoxy group (preferably carbon numbers 1-5), etc.

Furthermore, about the aryl group and the aralkyl radical, you may permute by the alkyl group (preferably carbon numbers 1-5). Moreover, as a substituent of an alkyl group, a halogen atom is desirable.

[0106] Y3 expresses single bond or a divalent connection radical, and the alkylene group which may be permuted, an alkenylene group, -O-, -S-, -CO-, -CONR- (R is hydrogen, an alkyl group, and an acyl group.), and its connection radical that may also contain two or more among these are desirable as a divalent connection radical.

[0107] As a non-nucleophilicity anion of X-, a sulfonic-acid anion, a carboxylic-acid anion, etc. can be mentioned, for example. The capacity to cause a nucleophilic reaction is a remarkable low anion, and a non-nucleophilicity anion is an anion which can control the decomposition with the passage of time by the intramolecular nucleophilic reaction. Thereby, the stability of a resist with the passage of time improves. As a sulfonic-acid anion, an alkyl sulfonic-acid anion, an aryl sulfonic-acid anion, a camphor sulfonic-acid anion, etc. are mentioned, for example. As a carboxylic-acid anion, an alkyl carboxylic-acid anion, an aryl carboxylic-acid anion, an aralkyl carboxylic-acid anion, etc. are mentioned, for example.

[0108] As an alkyl group in an alkyl sulfonic-acid anion Preferably The alkyl group of carbon numbers 1-30, for example, a methyl group, an ethyl group, A propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, A pentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, A nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, A pentadecyl group, a hexadecyl radical, a heptadecyl radical, an octadecyl radical, a nona decyl group, a ray KOSHIRU radical, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, an adamantyl radical, a norbornyl group, a BORONIRU radical, etc. can be mentioned. As an aryl group in an aryl sulfonic-acid anion, the aryl group of carbon numbers 6-14, for example, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0109] The alkyl group and aryl group in the above-mentioned alkyl sulfonic-acid anion and an aryl sulfonic-acid anion may have the substituent. As a substituent, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. can be mentioned, for example.

[0110] As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example. As an alkyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-15, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, a pentyl radical, a neopentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, a pentadecyl group, a hexadecyl radical, a heptadecyl radical, an octadecyl radical, a nona decyl group, a ray KOSHIRU radical, etc. can be mentioned preferably, for example As an alkoxy group, the alkoxy group of carbon numbers 1-5, for example, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. can be mentioned preferably, for example. As an alkylthio group, preferably, for example The alkylthio group of carbon numbers 1-15, For example, a methylthio radical, an ethyl thio radical, a propyl thio radical, an isopropyl thio radical, n-butyl thio radical, an isobutyl thio radical, a sec-butyl thio radical, a pentyl thio radical, A neopentyl thio radical, a hexyl thio radical, a heptyl thio radical, an octylthio radical, A nonyl thio radical, a DESHIRUCHIO radical, an undecyl thio radical, a dodecyl thio radical, a tridecyl thio radical, a tetradecylthio radical, a pentadecyl thio radical, a hexadecyl thio radical, a heptadecyl thio radical, an octadecyl thio radical, a NONADE sill thio radical, an EIKO sill thio radical, etc. can be mentioned. In addition, the alkyl group, the alkoxy group, and the alkylthio group may be further permuted by the halogen atom (preferably fluorine atom).

[0111] The thing same as an alkyl group in an alkyl carboxylic-acid anion as the alkyl group in an alkyl sulfonic-acid anion can be mentioned. The thing same as an aryl group in an aryl carboxylic-acid anion as the aryl group in an aryl sulfonic-acid anion can be mentioned. As an aralkyl radical in an aralkyl carboxylic-acid anion, the aralkyl radical of carbon numbers 6-12, for example, benzyl, a phenethyl radical, a naphthyl methyl group, a naphthyl ethyl group, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0112] The alkyl group in the above-mentioned alkyl carboxylic-acid anion, an aryl carboxylic-acid anion, and an aralkyl carboxylic-acid anion, the aryl group, and the aralkyl radical may have the substituent, and can mention the same halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. also in an aryl sulfonic-acid anion as a substituent, for example.

[0113] As other non-nucleophilicity anions, fluorination phosphorus, fluorination boron, fluorination antimony, etc. can be mentioned, for example.

[0114] In addition, in the formula (I) of this invention, at least one of at least one of R1 to the R5, Y1, or the Y2 joins together, a ring is formed, or at least one of at least one of R1 to the R5, R6, or the R7 joins

together, and the ring is formed. By forming a ring, a spacial configuration is fixed and photolysis ability of the compound shown in a formula (I) improves. Moreover, it may join together through a connection radical and you may have two or more structures of a formula (I) in the location of either either of R1 to R7, Y1 or Y2.

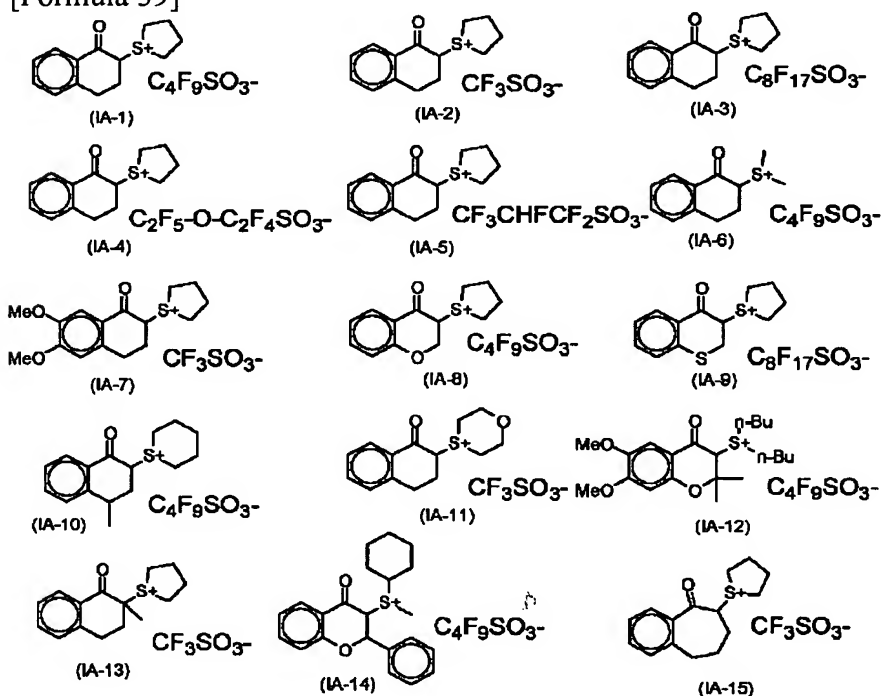
[0115] Moreover, as for the compound of the formula (I) of this invention, it is desirable that they are the above-mentioned general formula (IA) or (IB). R1-R4, R7, Y1 and Y2, and X- are the same as that of the thing in a formula (I) among a formula (IA), and Y expresses single bond or a divalent connection radical. R1-R4, R6, R7 and Y1, and X- are the same as that of the thing in a formula (I) among a formula (IB), and Y expresses single bond or a divalent connection radical.

[0116] Y expresses single bond or a divalent connection radical, and the alkylene group which may be permuted, an alkenylene group, -O-, -S-, -CO-, -CONR- (R is hydrogen, an alkyl group, and an acyl group.), and its connection radical that may also contain two or more among these are desirable as a divalent connection radical. The alkylene group which contains an alkylene group or an oxygen atom as Y, and the alkylene group containing a sulfur atom are desirable among a formula (IA), a methylene group, ethylene, a propylene radical, -CH₂-O-, and -CH₂-S- are specifically desirable, and it is the connection radical which forms six membered-rings like [it is the most desirable and] ethylene, -CH₂-O-, and -CH₂-S-. By forming six membered-rings, a carbonyl flat surface and a C-S+ sigma bond become more close to a perpendicular, and photolysis effectiveness improves by the orbital interaction.

[0117] Although the example of a compound expressed with the above-mentioned formula (I) of this invention below is shown, this invention is not limited to these.

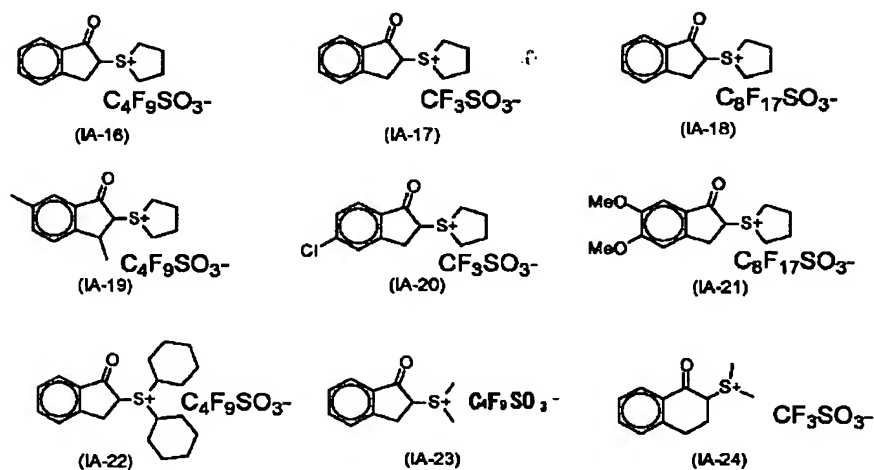
[0118]

[Formula 39]



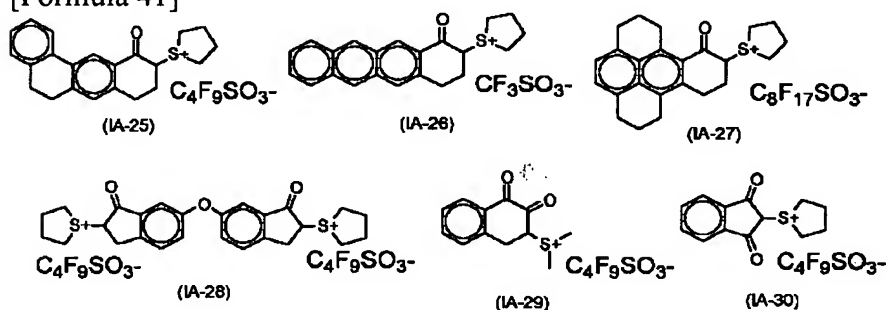
[0119]

[Formula 40]



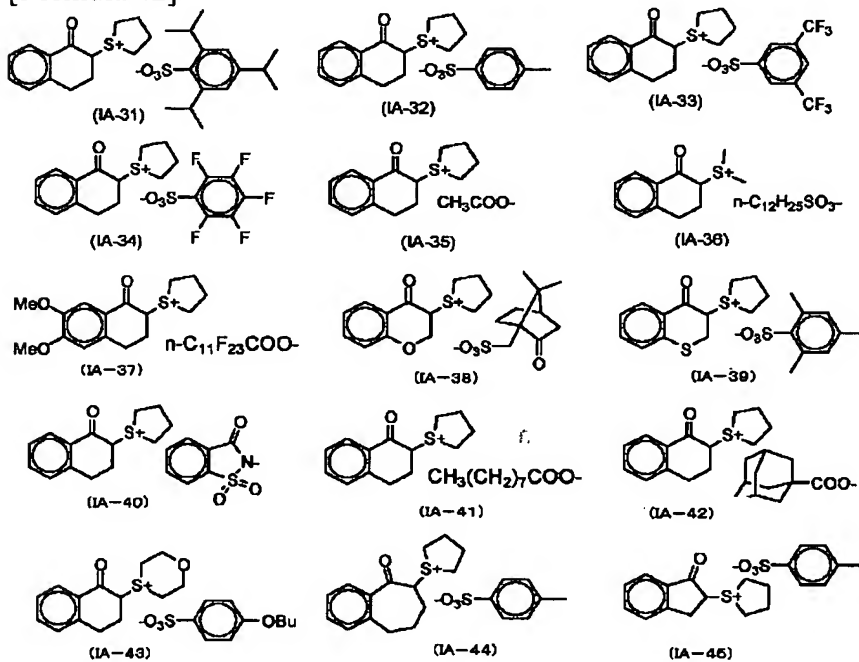
[0120]

[Formula 41]



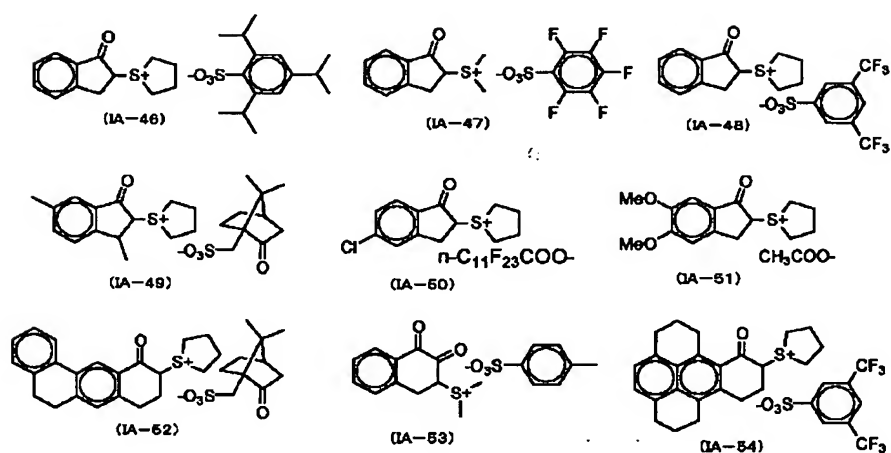
[0121]

[Formula 42]



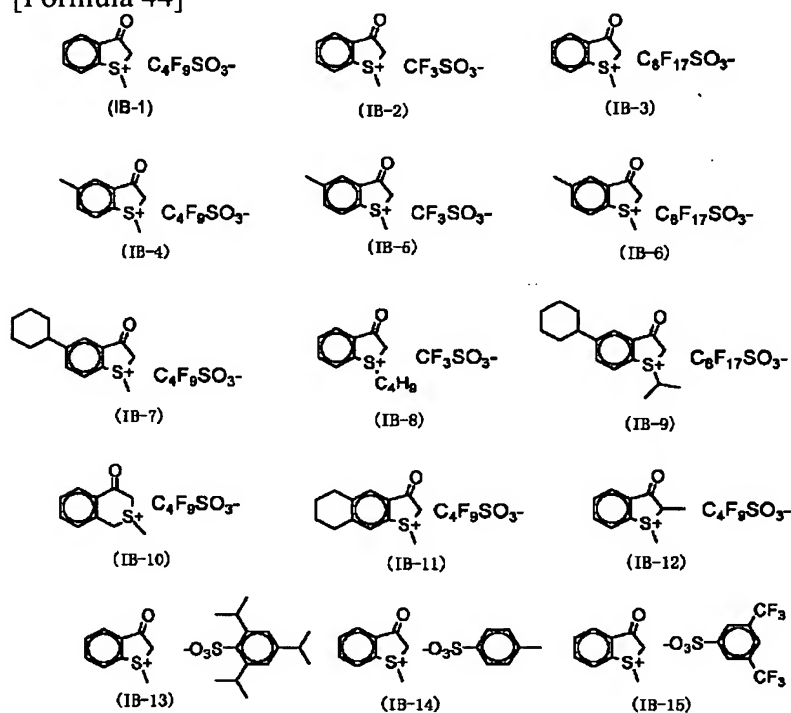
[0122]

[Formula 43]



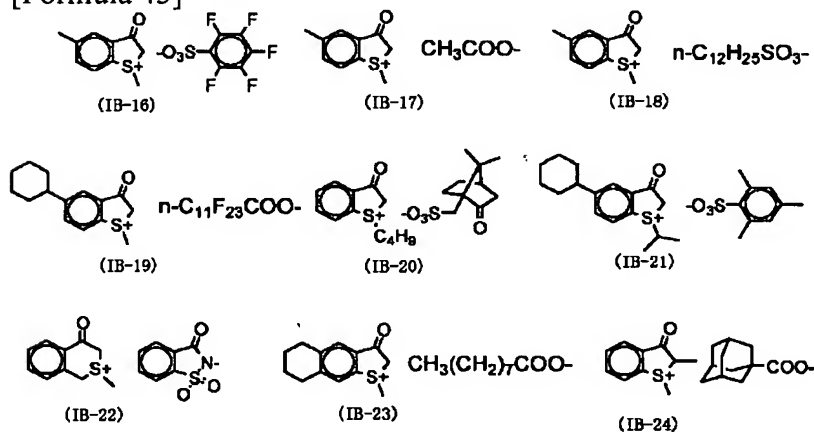
[0123]

[Formula 44]



[0124]

[Formula 45]



[0125] Among the above-mentioned acid generators, - (IA-1) (IA-30) and (IB-1) - (IB-12) are more desirable.

[0126] The compound of the above-mentioned formula (I) is independent one sort, or can be used combining two or more sorts.

[0127] The compound shown in a formula (IA) can be obtained by making it react with a sulfoxide, after changing into the silyl enol ether the approach to which corresponding alpha-halo annular ketone and a sulfide compound are made to react, or a corresponding annular ketone. The compound shown in a formula (IB) can be obtained by making alpha- or beta-halogenation halide react to an ARURU alkyl sulfide.

[0128] (B) The content in the positive type photosensitivity constituent of this invention of the compound of a component has 0.1 - 20 desirable % of the weight on the basis of the solid content of a constituent, and is 1 - 7 % of the weight still more preferably 0.5 to 10% of the weight more preferably.

[0129] (B) In acid generating compound this invention which can be used together other than a component, the compound which decomposes by the exposure of an activity beam of light or a radiation, and generates an acid in addition to a component (B) may be used together.

[0130] As a photo-oxide generating agent used by this invention, the photoinitiator of optical cationic polymerization, a well-known light (400-200nm ultraviolet rays and far ultraviolet rays -- preferably especially) currently used for the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or a micro resist The compounds which generate an acid by g line, h line, i line, KrF excimer laser light, ArF excimer laser light, the electron ray, the X-ray, the molecular beam, or the ion beam, and those mixture can be used choosing them suitably.

[0131] Moreover, the compound which is represented by onium salt, such as diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, an organic halogenated compound, an organic metal / organic halogenide, the photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl mold protective group, imino sulfonate, etc. as a photo-oxide generating agent used for other this inventions, for example and which photodissociates and generates a sulfonic acid, a disulfon compound, a diazo keto sulfone, a diazo disulfon compound, etc. can be mentioned. Moreover, the radical which generates an acid by such light, or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of a polymer can be used.

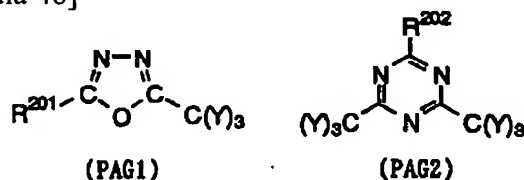
[0132] Furthermore, the compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for V.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton etal, J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, the Europe patent No. 126,712, etc.

[0133] In the compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned activity beam of light or a radiation, and generates an acid, especially other photo-oxide generating agents effectively used together are explained below.

(1) S-triazine derivative expressed with the oxazole derivative or general formula (PAG2) expressed with the following general formula (PAG1) which the trihalomethyl group permuted.

[0134]

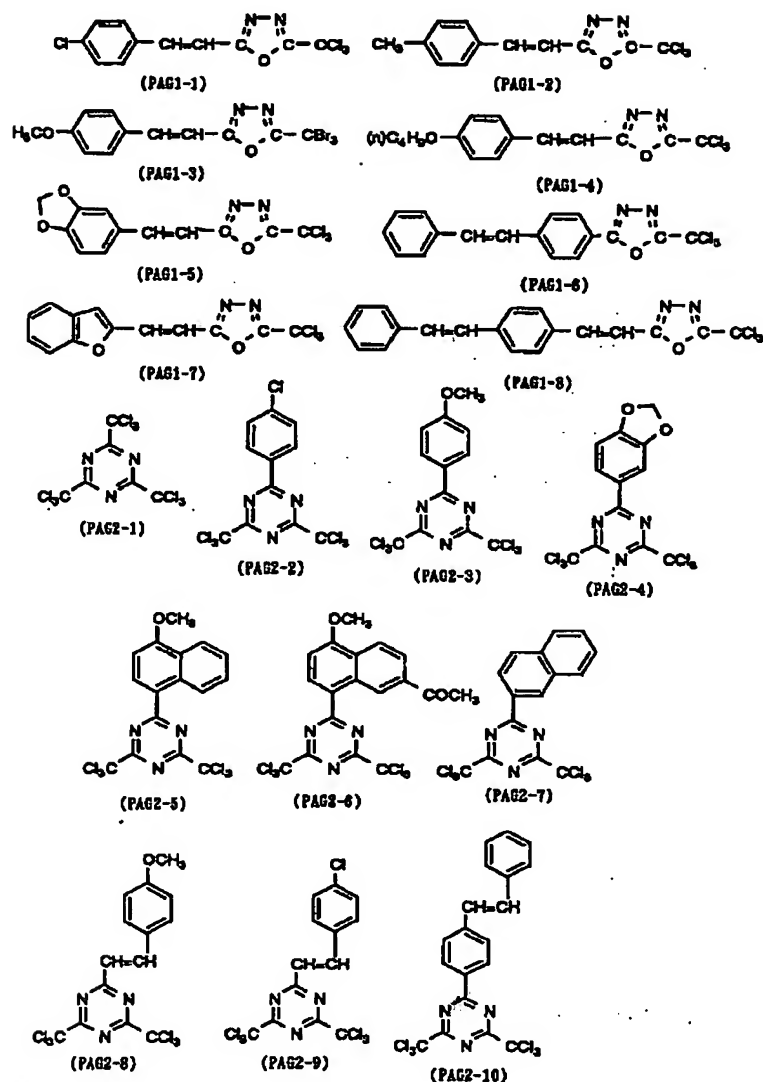
[Formula 46]



[0135] R201 shows among a formula the aryl group which is not permuted [a permutation or] and an alkenyl radical, and R202 shows the aryl group which is not permuted [a permutation or], an alkenyl radical, an alkyl group, and -C (Y)3. Y shows a chlorine atom or a bromine atom. Although the following compounds can specifically be mentioned, it is not limited to these.

[0136]

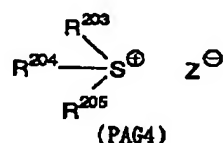
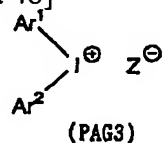
[Formula 47]



[0137] (2) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG3), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG4).

[0138]

[Formula 48]



[0139] Formulas Ar1 and Ar2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently here. R203, R204, and R205 show respectively the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group independently.

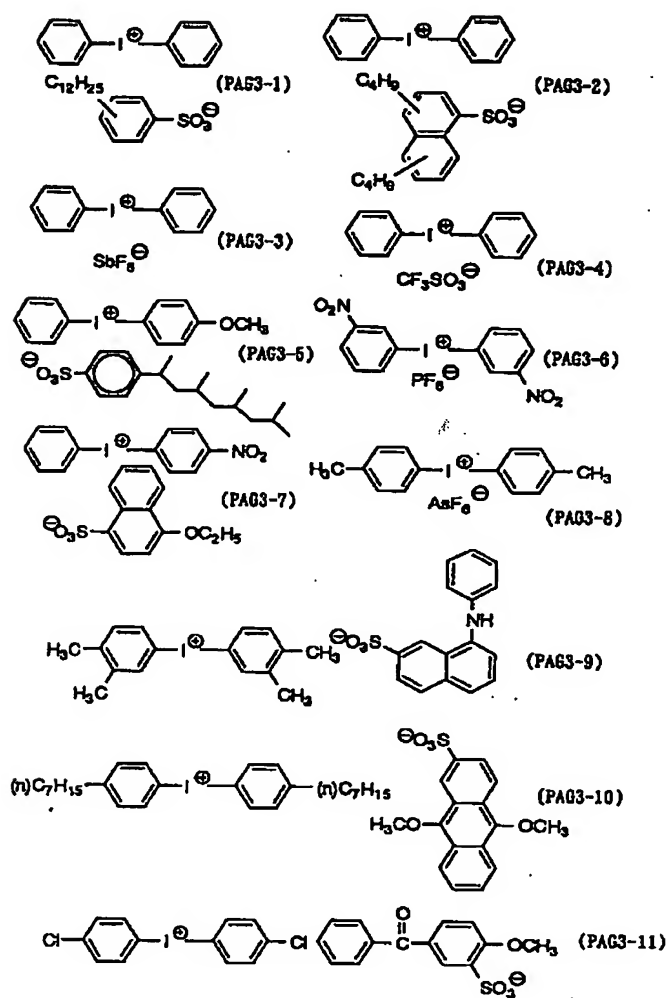
[0140] Z- shows an opposite anion, for example, is condensation polykaryotic aromatic series sulfonic-acid anions, such as perfluoro alkane sulfonic-acid anions, such as BF4-, AsF6-, PF6-, SbF6-, SiF62-, ClO4-, and CF3SO3-, a pentafluoro benzenesulfonic acid anion, and a naphthalene-1-sulfonic-acid anion, and an anthraquinone sulfonic acid. Although an anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0141] Moreover, two, and Ar1 and Ar2 of R203, R204, and R205 may be combined through each single bond or substituent.

[0142] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

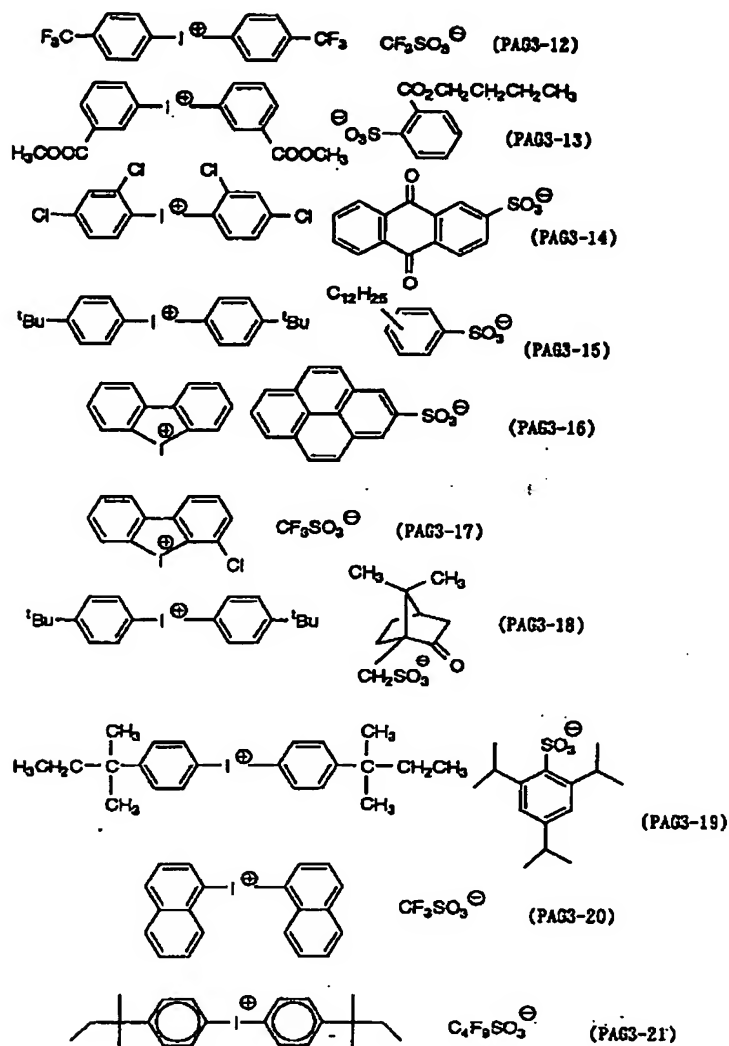
[0143]

[Formula 49]



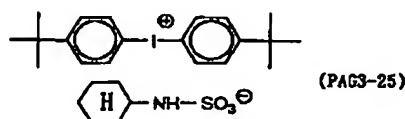
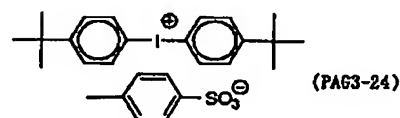
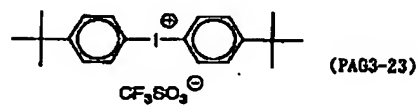
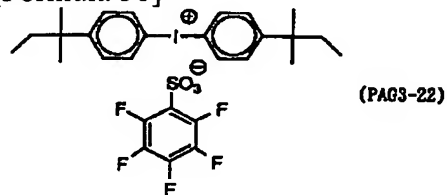
[0144]

[Formula 50]



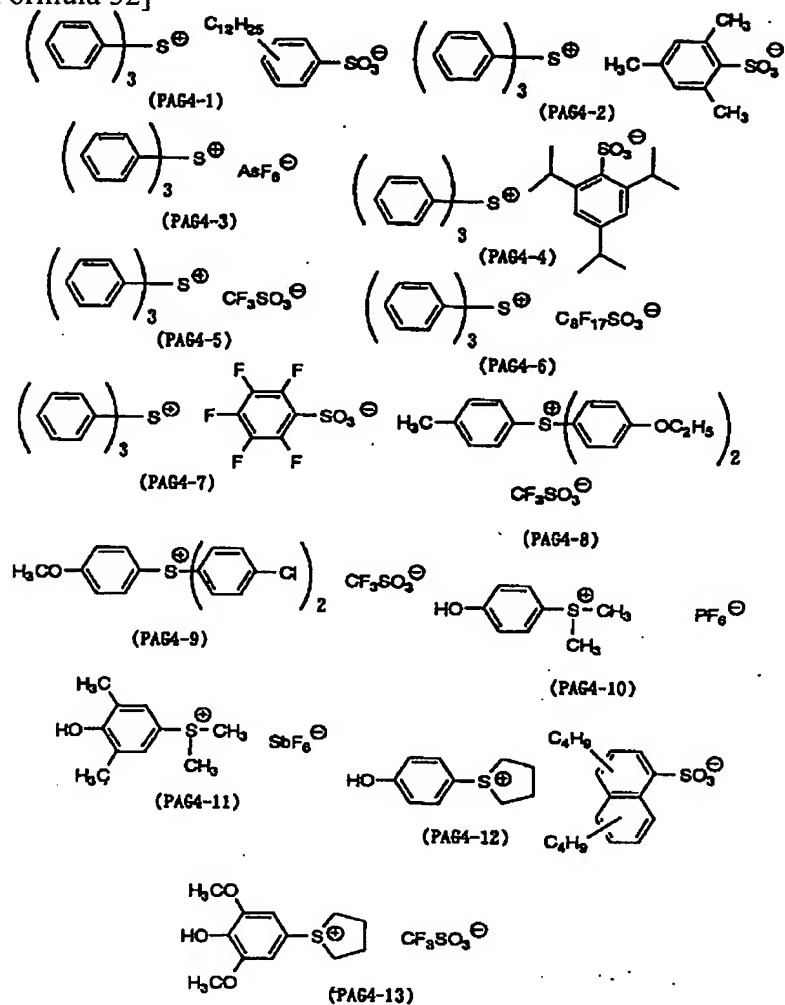
[0145]

[Formula 51]



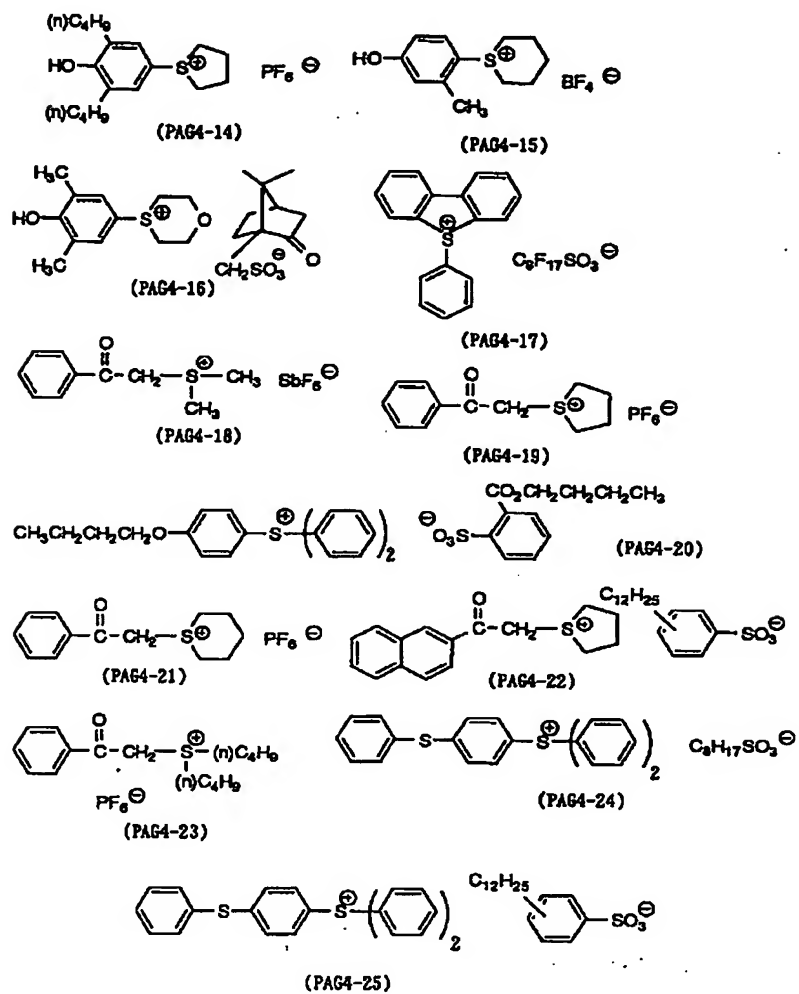
[0146]

[Formula 52]



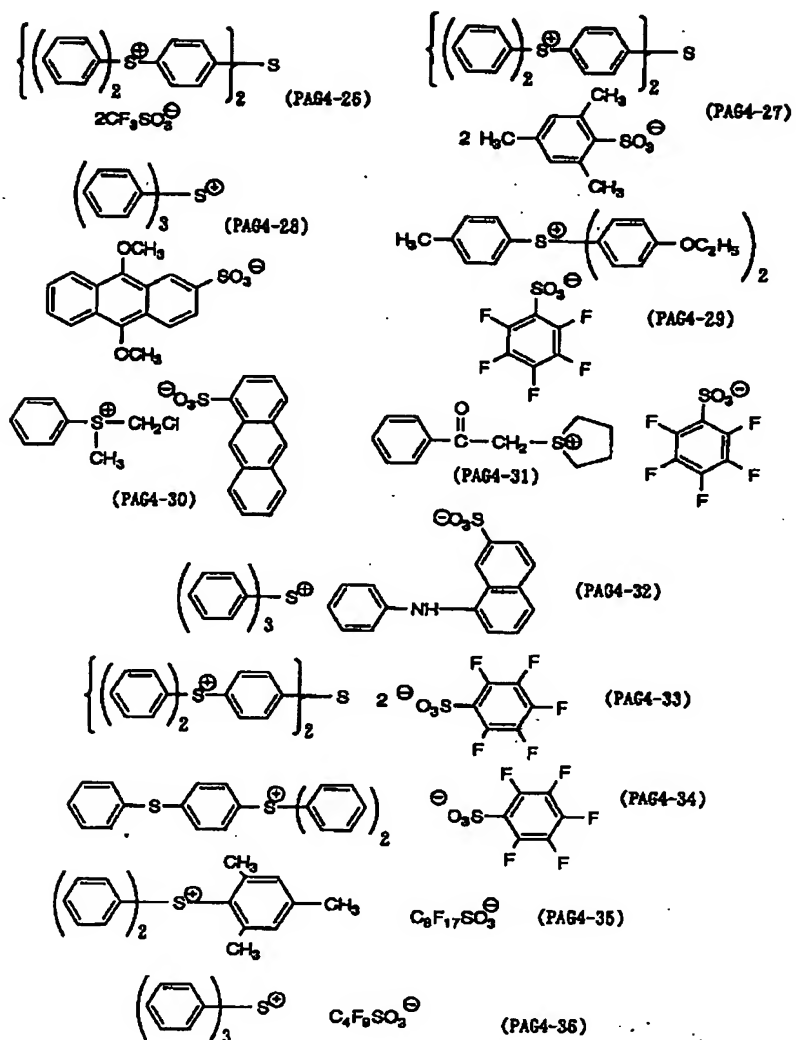
[0147]

[Formula 53]



[0148]

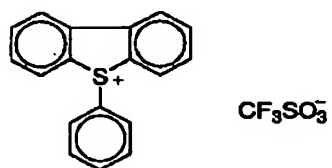
[Formula 54]



[0149]

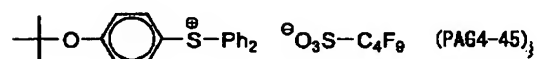
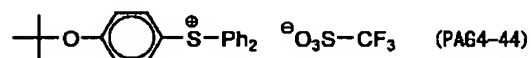
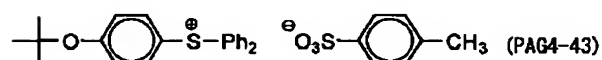
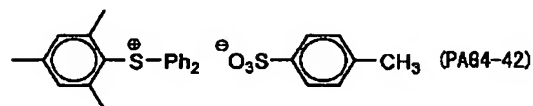
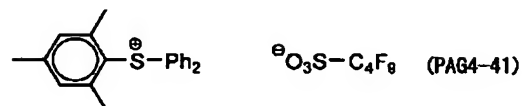
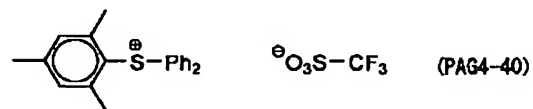
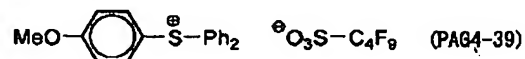
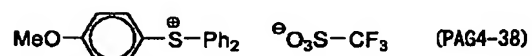
[Formula 55]

PAG4-37



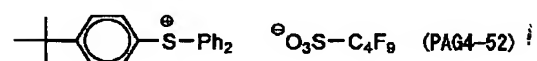
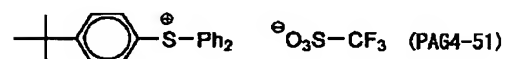
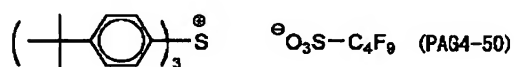
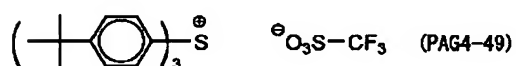
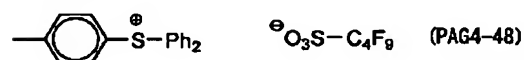
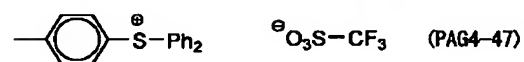
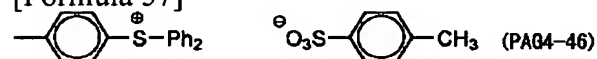
[0150]

[Formula 56]



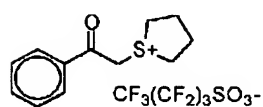
[0151]

[Formula 57]

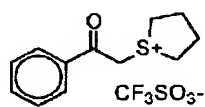


[0152]

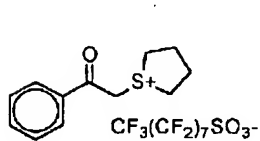
[Formula 58]



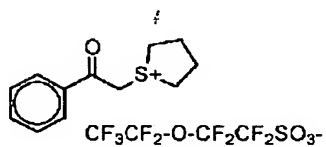
(PAG 4-53)



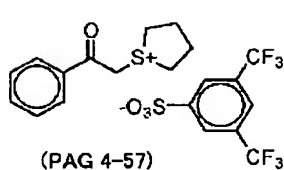
(PAG 4-54)



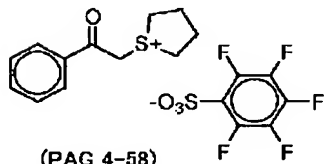
(PAG 4-55)



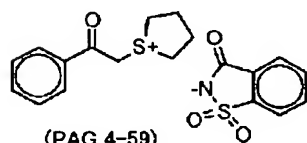
(PAG 4-56)



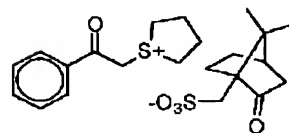
(PAG 4-57)



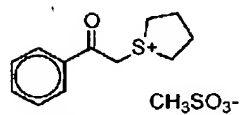
(PAG 4-58)



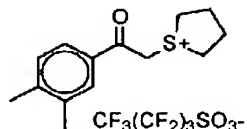
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



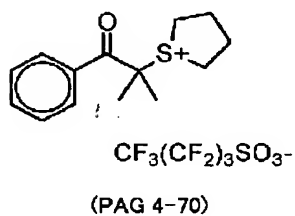
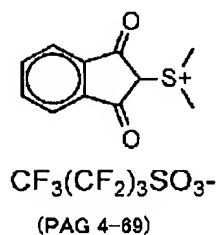
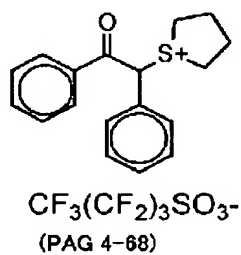
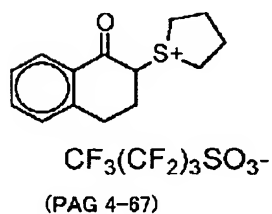
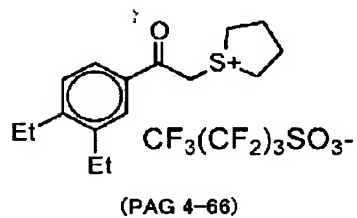
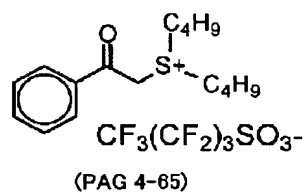
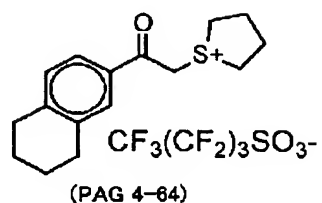
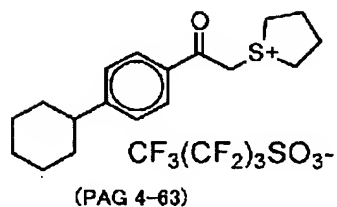
(PAG 4-61)



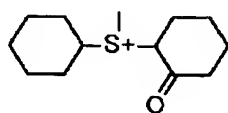
(PAG 4-62)

[0153]

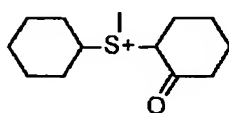
[Formula 59]



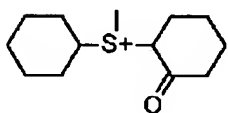
[0154]
[Formula 60]



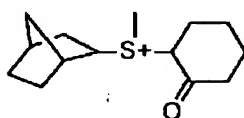
CF₃SO₃⁻
(PAG 4-71)



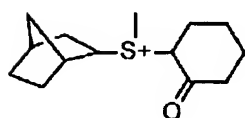
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-72)



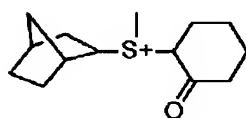
CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-73)



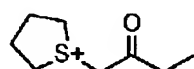
CF₃SO₃⁻
(PAG 4-74)



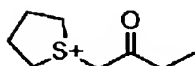
CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-75)



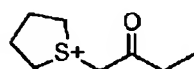
CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-76)



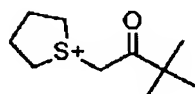
CF₃SO₃⁻
(PAG 4-77)



CF₃(CF₂)₃SO₃⁻
(PAG 4-78)

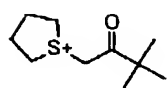


CF₃(CF₂)₇SO₃⁻
(PAG 4-79)

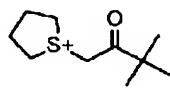


CF₃SO₃⁻
(PAG 4-80)

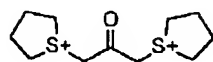
[0155]
[Formula 61]



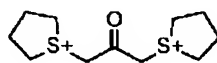
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-81)



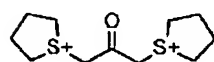
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-82)



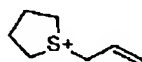
2 CF_3SO_3^-
(PAG 4-83)



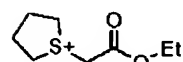
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-84)



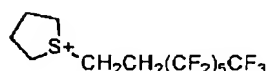
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-85)



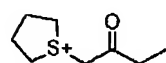
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-86)



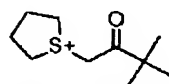
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-87)



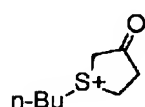
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-88)



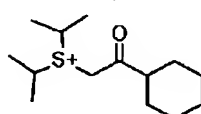
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-89)



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-90)



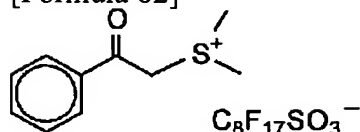
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-91)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-92)

[0156]

[Formula 62]



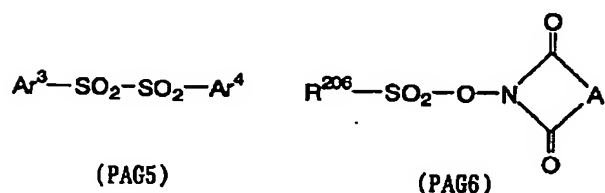
(PAG4-93)

[0157] In the above, Ph expresses a phenyl group. The above-mentioned onium salt shown by the general formula (PAG3) and (PAG4) is well-known, for example, can be compounded by the approach of a publication to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 numbers, JP,53-101,331,A, etc.

[0158] (3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5).

[0159]

[Formula 63]

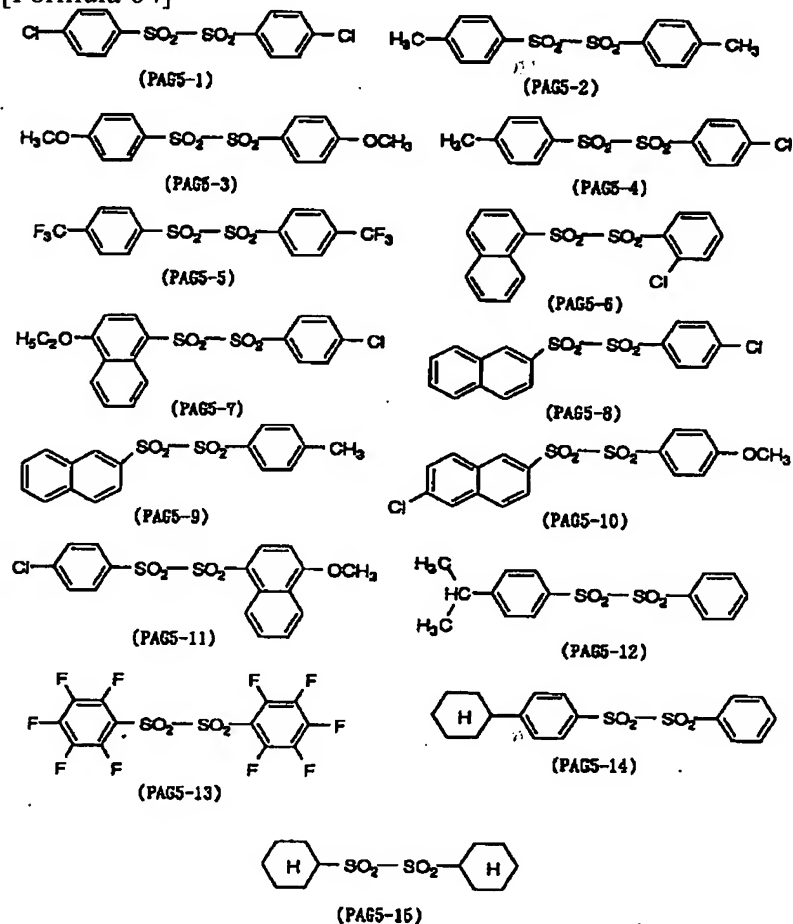


[0160] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R206 shows the alkyl group which is not permuted [a permutation or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an alkenylene group, and an arylene radical.

[0161] Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

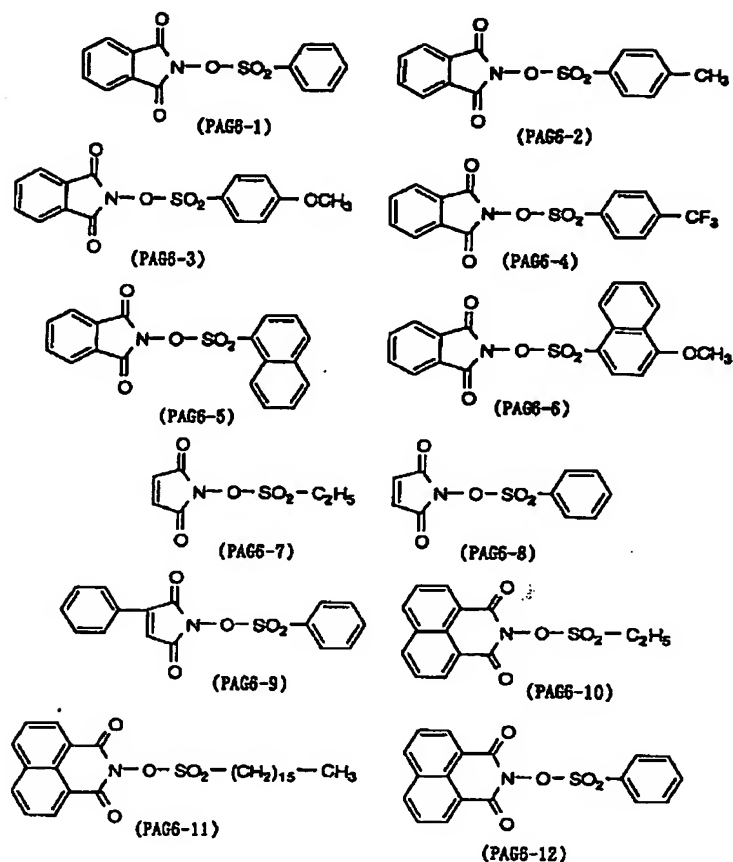
[0162]

[Formula 64]



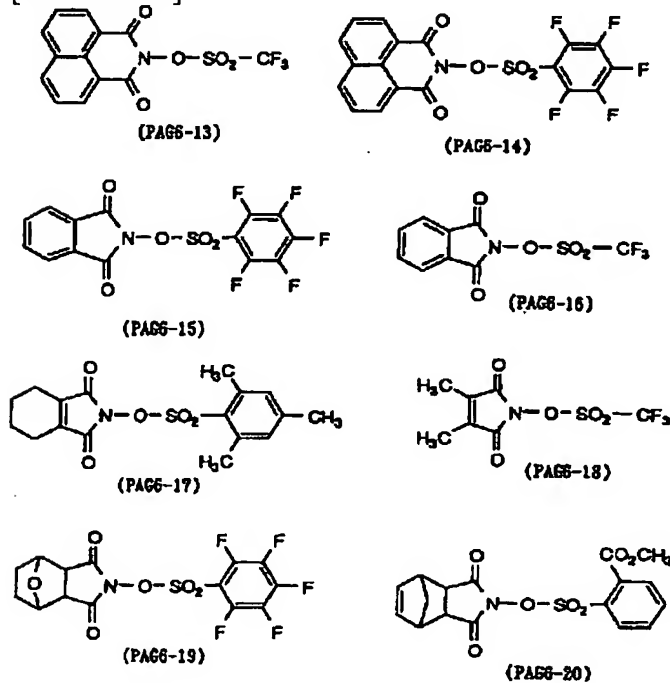
[0163]

[Formula 65]



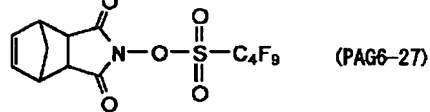
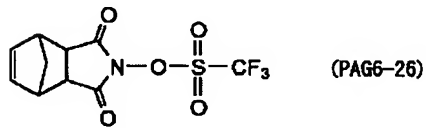
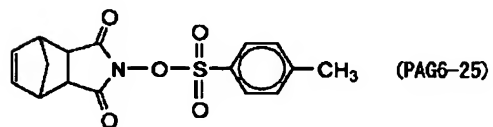
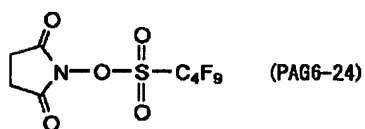
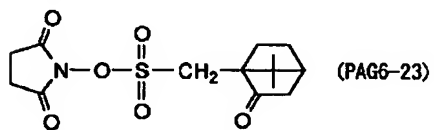
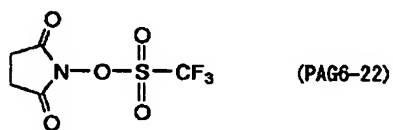
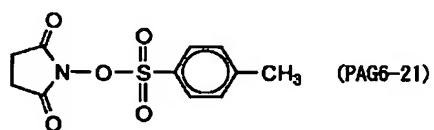
[0164]

[Formula 66]



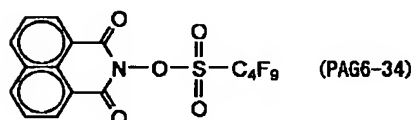
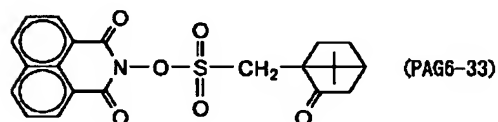
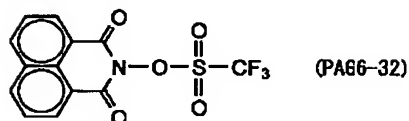
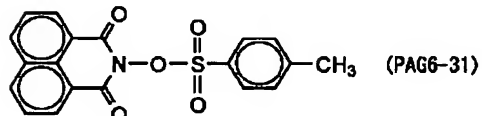
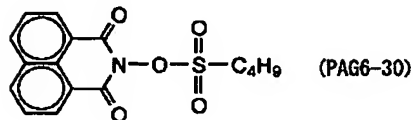
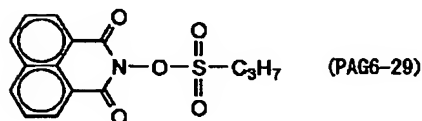
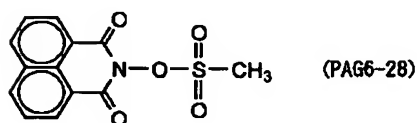
[0165]

[Formula 67]



[0166]

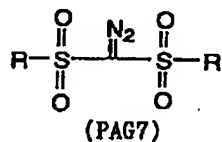
[Formula 68]



[0167] (4) The diazo disulfon derivative expressed with the following general formula (PAG7).

[0168]

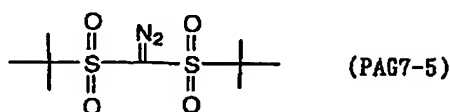
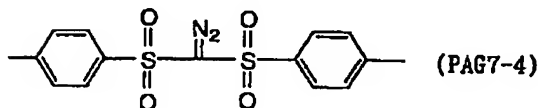
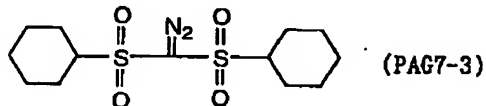
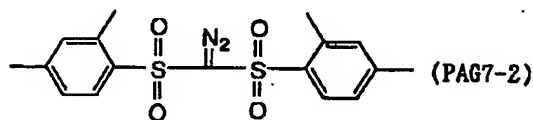
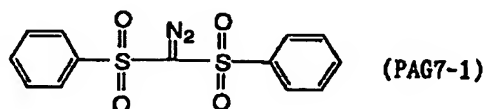
[Formula 69]



[0169] R expresses a straight chain, branching, an annular alkyl group, or the aryl group that may be permuted here. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

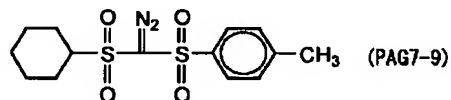
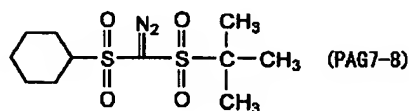
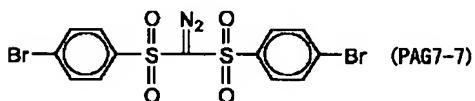
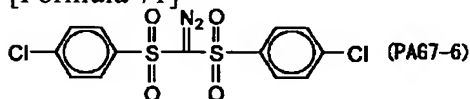
[0170]

[Formula 70]



[0171]

[Formula 71]



[0172] The addition of the photo-oxide generating agent which can be these-used together is usually used in 0.01 - 30% of the weight of the range on the basis of the solid content in a constituent, and is preferably used in 0.5 - 10% of the weight of the range still more preferably 0.3 to 20% of the weight.

[0173] [3] The positive-resist constituent of other additive this inventions can be made to contain further an acidolysis nature lysis inhibition compound, a color, a plasticizer, a surfactant, a photosensitizer, an organic base nature compound, the compound that promotes the solubility over a developer if needed.

[0174] In the positive-resist constituent of this invention, (C) fluorine system and/or a silicon system surfactant are contained preferably. It is desirable to contain either of the surfactants containing both a fluorochemical surfactant, a silicon system surfactant and a fluorine atom, and a silicon atom or two sorts or more in the positive-resist constituent of this invention. When the positive-resist constituent of this invention contains the above-mentioned acidolysis nature resin, the above-mentioned acid generator, and the above-mentioned surface active agent, an exposure margin and a development defect are improved further.

[0175] As these surfactants, for example, JP,62-36663,A, JP,61-226746,A, JP,61-226745,A, JP,62-170950,A, JP,63-34540,A, JP,7-230165,A, JP,8-62834,A, JP,9-54432,A, JP,9-5988,A, a U.S. Pat. No. 5405720 number, said 5360692 numbers, said -- No. 5529881 -- said -- No. 5296330 -- said -- No. 5436098 -- said -- No. 5576143 -- said -- a surfactant No. 5294511 and given [this] in No. 5824451 can be mentioned, and the surfactant of the following marketing can also be used as it is. As a surfactant of marketing which can be used, for example, EFUTOPPU EF301 and EF303, (made in new Akita Chemicals),

Fluorad 430 and FC 431 (Sumitomo 3M make), the megger fucks F171, F173, F176, F189, and R08 (Dainippon Ink make), Fluorochemical surfactants, such as Sir chlorofluocarbon S-382, SCs 101, 102, 103, 104, 105, and 106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), and Troysol S-366 (made in Troy Chemical), or a silicon system surfactant can be mentioned. Moreover, polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) can be used as a silicon system surfactant.

[0176] The loadings of a surfactant are usually 0.01 % of the weight - 1 % of the weight preferably on the basis of the solid content in the constituent of this invention 0.001 % of the weight to 2% of the weight. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

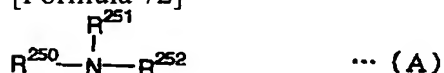
[0177] As a surfactant which can be used besides the above Specifically The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene cetyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, etc. can be mentioned. The loadings of other surfactants of these are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent of this invention.

[0178] Moreover, in the positive-resist constituent of this invention, (D) organic base nature compound is contained preferably.

[0179] Desirable (D) organic base nature compound which can be used by this invention is a compound with basicity stronger than a phenol. A nitrogen-containing basicity compound is desirable especially.

[0180]

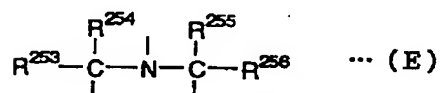
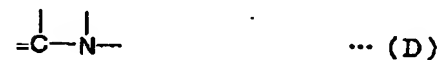
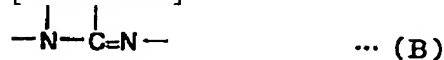
[Formula 72]



[0181] R250, R251, and R252 are the permutations or the unsubstituted aryl groups of a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the amino alkyl group of carbon numbers 1-6, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, or carbon numbers 6-20 independently respectively, it may join together mutually and R251 and R252 may form a ring here.

[0182]

[Formula 73]



[0183] (R253, R254, R255, and R256 show the alkyl group of carbon numbers 1-6 independently respectively among a formula)

Furthermore, a desirable compound is a nitrogen-containing basicity compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad, and is a compound which has especially a compound or alkylamino radical including both ring structures containing the amino group and nitrogen atom which are not permuted [a permutation or] preferably. As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [in DAZORU which is not permuted / a permutation or /, a permutation or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not

permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0184] As a desirable example of a nitrogen-containing basicity compound, guanidine, 1, and 1-dimethyl guanidine, 1, 1, 3, 3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-amino pyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, A 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5 - Amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, a pyrimidine, 2, 4-diamino pyrimidine, 4, 6-dihydroxy pyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, N-(2-aminoethyl) morpholine, 1, a 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, a 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 2 and 4, 5-triphenyl imidazole, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, N-hydroxyethyl morpholine, The 3rd class morpholine derivatives, such as N-benzyl morpholine and cyclohexyl morpholino ethyl thiourea (CHMETU), Although the hindered amine (for example, thing given in this official report [0005]) of a publication is mentioned to JP,11-52575,A, it is not limited to this.

[0185] Especially a desirable example 1, a 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, a 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylaminopyridine, hexamethylenetetramine, 4, and 4-dimethyl imidazoline, Hindered amine, such as the 3rd class morpholines, such as pyrroles, pyrazoles, imidazole derivatives, pyridazines, pyrimidines, and CHMETU, and bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) SEBAGETO, can be mentioned. Especially, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0] nona-5-en, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undeca-7-en, 1, and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, 4-dimethylaminopyridine, a hexamethylenetetramine, CHMETU, and bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) SEBAGETO are desirable.

[0186] These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. The amount of the nitrogen-containing basicity compound used is usually 0.01 - 5 % of the weight preferably 0.001 to 10% of the weight to the solid content of all the constituents of a photopolymer constituent. At less than 0.001 % of the weight, the effectiveness of addition of the above-mentioned nitrogen-containing basicity compound is not acquired. On the other hand, when it exceeds 10 % of the weight, there is an inclination for the development nature of the fall of sensibility or a non-exposed area to get worse.

[0187] The positive-resist constituent of this invention is melted to the solvent which dissolves each above-mentioned component, and is applied on a base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, Cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, a methyl ethyl ketone, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, pyruvic-acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are desirable, and independent in these solvents -- or it is mixed and used.

[0188] Also in the above, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, and a tetrahydrofuran can be mentioned as a desirable solvent.

[0189] Such a positive-resist constituent of this invention is applied on a substrate, and forms a thin film. The thickness of this paint film has desirable 0.2-1.2 micrometers. With the inorganic substrate which can be used in this invention, the usual BareSi substrate, an SOG substrate, or the substrate that has the inorganic antireflection film of a publication next can be mentioned. Moreover, in this invention, inorganic [commercial] or an organic antireflection film can be used as occasion demands.

[0190] As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient can use. The former needs a facility of a vacuum evaporation system, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation. As organic antireflection film, for example The condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in a U.S. Pat. No. 5294680 number, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkali fusibility resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin mold antireflection film which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned. Moreover, DUV30 series by BURYUWA Saiensu-Sha, DUV-40 series, ARC25, AC-2 made from SHIPURE, AC-3, AR19, and AR20 grade can also be used as organic antireflection film.

[0191] On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, the above-mentioned resist liquid can be exposed through a predetermined mask after spreading by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, (on the substrate which was able to prepare the above-mentioned antireflection film as occasion demands), and a good resist pattern can be obtained by developing negatives by performing BEKU. As an exposure light, it is light with a wavelength of 150nm - 250nm preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248nm), an ArF excimer laser (193nm), F2 excimer laser (157nm), an X-ray, an electron beam, etc. are mentioned.

[0192] As a developer, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, a meta-sodium silicate, and aqueous ammonia Primary amines, such as ethylamine and n propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as G n butylamine, triethylamine, and methyl diethylamine Alcoholic amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine, Alkaline water solutions, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide, a pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Furthermore, alcohols and a surfactant can also be used for the alkaline above-mentioned water solution, carrying out suitable amount addition.

[0193]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0194] Example of <example of composition of resin> composition (1) Composition of resin (1) (acrylic mold)

The monomer of 2-adamanthyl-2-propyl methacrylate, butyrolactone methacrylate, and this invention was taught at a rate of 48/22/30, it dissolved in a methyl ethyl ketone / tetrahydrofuran =9/1, and solution 100mL of 35% of solid content concentration was prepared. this solution -- the Wako Pure Chem make V-65 -- two-mol% and mercaptoethanol 2mol% -- in addition, this was dropped at methyl-ethyl-ketone 10mL heated at 65 degrees C over 4 hours under nitrogen-gas-atmosphere mind. Reaction mixture was stirred after dropping termination for 4 hours. After cooling reaction mixture to the room temperature after reaction termination and ****(ing) crystallization and the white fine particles which deposited to mixed solvent 1.2L of a methanol / ISO propyl alcohol =3/1, the squirrel rally of the obtained fine particles was carried out by methanol 1L, and the resin (1) which is the specified substance was collected. The polymer presentation ratio for which it asked from NMR was 49/22/29. Moreover, the weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion for which it asked by GPC measurement was 8900.

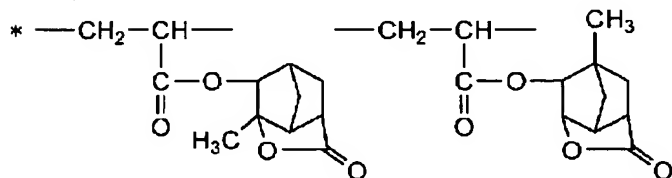
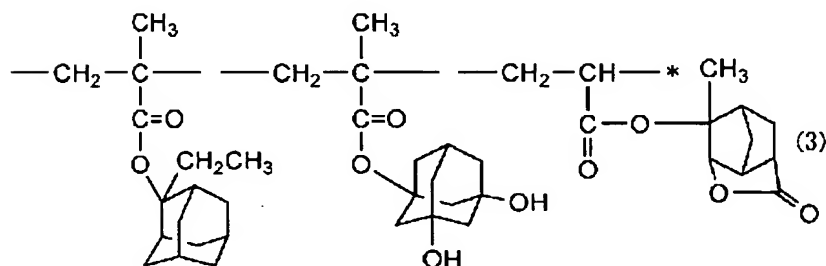
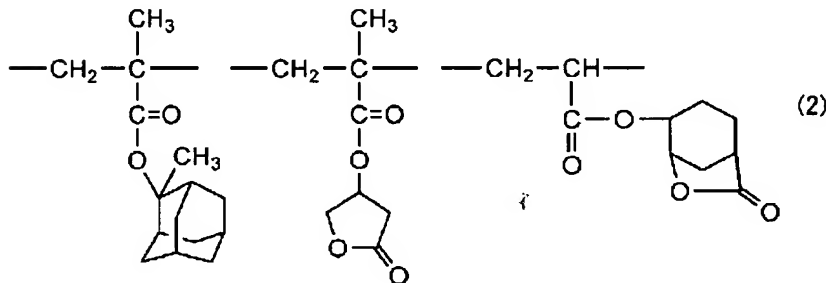
[0195] Resin (2) - (10) was compounded by the same actuation as the above-mentioned synthetic example (1). The presentation ratio of above-mentioned resin (2) - (10) and molecular weight are shown below. (The repeat units 1, 2, and 3 are the sequence from the left of a structure expression.)

[0196]

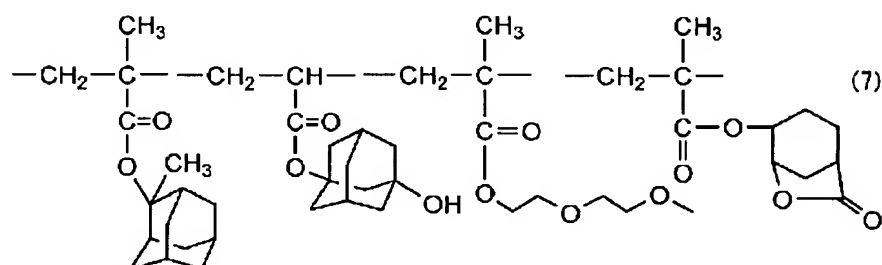
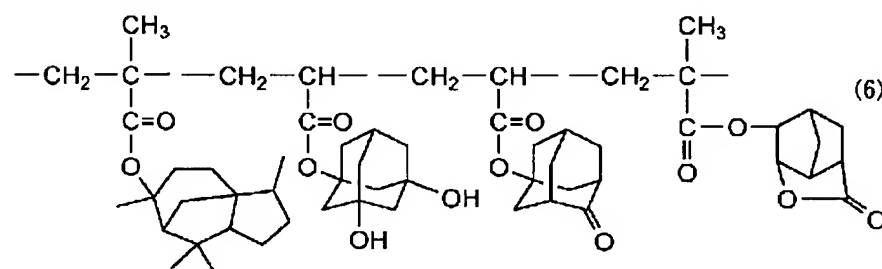
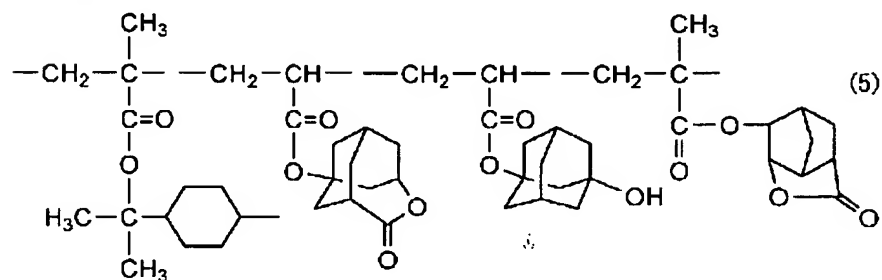
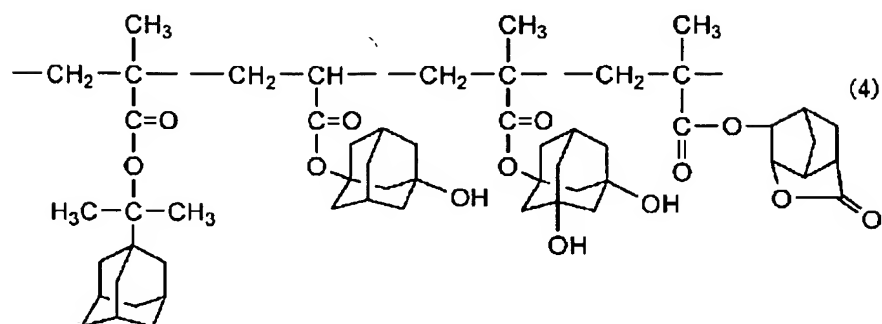
[Table 1]

| 樹脂 | 繰り返し単位 1 (mol%) | 繰り返し単位 2 (mol%) | 繰り返し単位 3 (mol%) | 本発明の繰り返し 単位 (mol%) | 分子量 |
|----|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|------|
| 2 | 51 | 21 | | 28 | 8300 |
| 3 | 40 | 10 | | 18/8/24 | 7400 |
| 4 | 47 | 15 | 12 | 26 | 8300 |
| 5 | 51 | 11 | 25 | 13 | 7900 |
| 6 | 49 | 9 | 20 | 22 | 8800 |
| 7 | 51 | 20 | 4 | 25 | 8100 |
| 8 | 39 | 15 | 10 | 36 | 8200 |
| 9 | 46 | 28 | 8 | 18 | 8600 |
| 10 | 48 | 20 | | 32 | 7200 |

[0198]

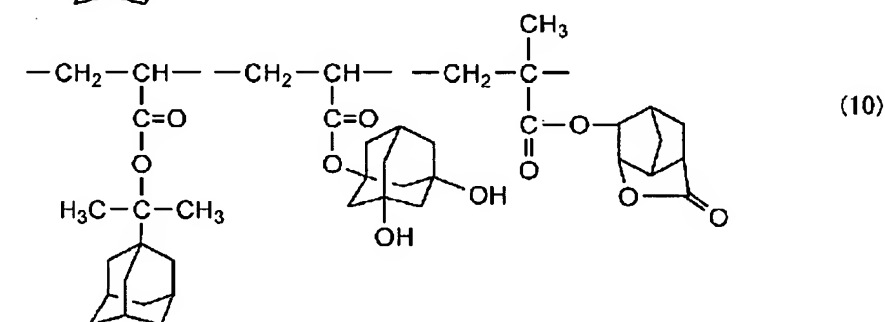
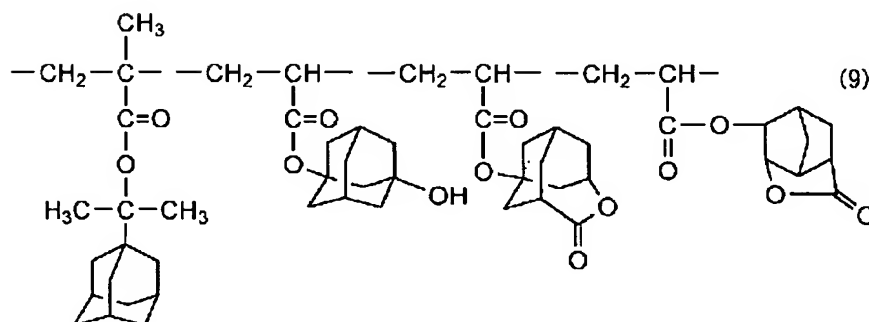
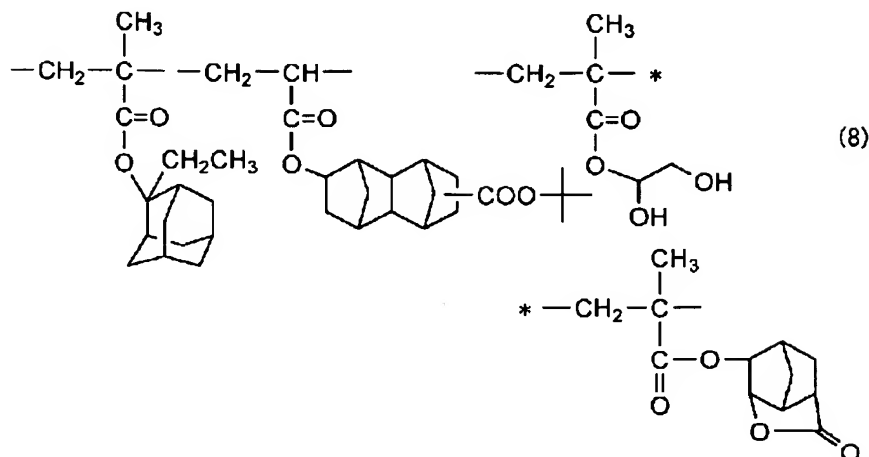
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{16} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \end{array} \quad (1)$$


[Formula 75]



[0200]

[Formula 76]



[0201] Example of <example of composition of acid generator> composition (1) (composition of acid generator; IA-1 which is the (B) component)

Bottom tetralone of nitrogen air current 10g was dissolved in 100ml of N.N-dimethylformamide, and triethylamine 50ml was added to this. Chloro trimethyl silane 14.9g was slowly added to this solution, and it was made to react at 120 degrees C for 2 hours. After cooling reaction mixture to a room temperature, hexane 200ml was added, and with the saturation sodium-hydrogencarbonate solution, this was washed twice, and was dried and condensed. When vacuum distillation refined the presentation living thing, enol silyl ether 13g of tetralone was obtained. Enol silyl ether 5g of the bottom tetralone of a nitrogen air current and tetramethylen sulfoxide 2.4g were dissolved in chloroform 50ml, and this solution was cooled at -10 degree C. 4.8g of triphloroacetic acid anhydrides was poured on this for 30 minutes, and they were made to react to it as it is in addition for 30 minutes. The nona FURORO butane sulfonic-acid potassium 7.7g water solution was added to reaction mixture, and after agitating well, chloroform extracted the aqueous phase for the chloroform phase to liquid separation and a pan. The chloroform phase was condensed and the rough product was obtained. When diisopropyl ether washed this, 4.2g (IA-1) of examples of a compound was acquired.

[0202] Synthetic example (2) (composition of IB-1)

22.7g of aluminum chlorides was dissolved in 100ml of carbon tetrachlorides, and thioanisole 10g and chloroacetic-acid chloride 20g were dropped and added to this under ice-cooling. It flowed back for 2 hours and mixed liquor was made to react. Ice was filled with reaction mixture, 15ml of concentrated hydrochloric acid was added, and it agitated for 30 minutes. When the aqueous phase was taken out and the nona FURORO butane sulfonic-acid potassium 24.5g water solution was added to this, fine particles deposited.

[0203] from which 12.6g (IB-1) of examples of a compound was acquired when this was ****(ed) and it

recrystallized [acetone / ethyl acetate/]. The acid generator (loadings are shown in Table 2) which shows the resin shown in Table 3 compounded in examples 1-20 and the example 1 of a comparison - the example of the 2 (preparation and evaluation of positive-resist constituent constituent) above-mentioned composition in Table 2 compounded in the example of the 2g above-mentioned composition, respectively, According to 5mg (amine) of organic base nature compounds, and the need, a surfactant (10mg) is blended, as shown in Table 2. After dissolving in the partially aromatic solvent of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / gamma-butyrolactone (90/10) at a rate of 14 % of the weight of solid content, respectively, it filtered by the 0.1-micrometer microfilter and the positive-resist constituent of examples 1-20 and the examples 1-2 of a comparison was prepared.

[0204] In addition, the resin (henceforth resin (20)) of the structure shown in the following used in the example 6 of JP,2001-109154,A as resin of the example 1 of a comparison was used, and the resin (henceforth resin (28)) of the structure similarly shown in the following used in the example 7 of JP,2001-109154,A as resin of the example 2 of a comparison was used.

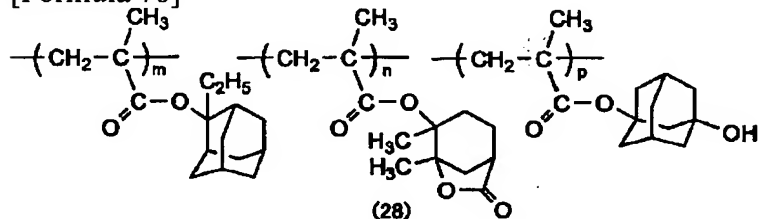
[0205]

[Formula 77]

<IMG SRC="getimg.ipdl?"

N0000=15&N0001=web341&N0002=003&N0003=JPA414351079_000079.gif&N0004=200606162348308
WIDTH="384" HEIGHT="116" ALT="ID=000079">

[Formula 78]



[0206]

[Table 2]

表2

| | 樹脂 (2 μ) | 光酸発生剤 種類、添加量 | 塩基性 化合物 (20 mg) | 界面 活性剤 (10 mg) |
|--------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 実施例 1 | 1 | PAG IA-1/4-39, 25/10 mg | 4 | W1 |
| 実施例 2 | 2 | PAG IA-3, 60 mg | 5 | W1 |
| 実施例 3 | 3 | PAG IA-6, 55 mg | 6 | W2 |
| 実施例 4 | 4 | PAG IA-8/4-52, 20/12 mg | 1 | W3 |
| 実施例 5 | 5 | PAG IA-16/4-48, 15/15 mg | 2 | W3 |
| 実施例 6 | 6 | PAG IA-18, 58 mg | 3 | W4 |
| 実施例 7 | 7 | PAG IA-36/4-6, 5/36 mg | 3 | W5 |
| 実施例 8 | 8 | PAG IA-44/4-50, 3/40 mg | 4 | W5 |
| 実施例 9 | 9 | PAG IA-41/4-52, 4/38 mg | 5 | W5 |
| 実施例 10 | 10 | PAG IA-37/4-48/4-77, 3/40/10 mg | 4 | W5 |
| 実施例 11 | 1 | PAG IB-1/4-36, 10/15 mg | 6 | W3 |
| 実施例 12 | 2 | PAG IB-6, 34 mg | 6 | W1 |
| 実施例 13 | 3 | PAG IB-10, 36 mg | 6 | W5 |
| 実施例 14 | 4 | PAG IB-18/4-45, 6/40 mg | 5/6 = 1/1 | W5 |
| 実施例 15 | 5 | PAG IA-1/IA-35, 50/3 mg | 4 | W1 |
| 実施例 16 | 6 | PAG IA-2/4-50/IA-38, 10/28/3 mg | 3 | W3 |
| 実施例 17 | 7 | PAG IA-8/4-6/6-27, 20/10/5 mg | 2 | W3 |
| 実施例 18 | 8 | PAG IA-4/4-17, 20/20 mg | 3 | W2 |
| 実施例 19 | 9 | PAG IA-1/4-48/4-80, 10/25/20 mg | 3 | W5 |
| 実施例 20 | 10 | PAG IA-3/4-40, 30/10 mg | 2 | W5 |
| 比較例 1 | 特開 2001- 109154 号の 樹脂(20) | PAG 3-21, 40 mg | 1 | W1 |
| 比較例 2 | 特開 2001- 109154 号の 樹脂(28) | PAG 4-5, 40 mg | 1 | なし |

[0207] As a surfactant, it is the W1: megger fuck F176 (Dainippon Ink make) (fluorine system).

W2: Megger fuck R08 (Dainippon Ink make) (a fluorine and silicone system)

W3: Polysiloxane polymer KP-341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make)

W4: Polyoxyethylene nonylphenyl ether W5: Troysol S-366 (made in Troy Chemical)

[0208] As an amine, 1 expresses 1 and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene (DBN), and, as for the triphenyl imidazole 5, in trioctylamine 4, an antipyrin 6 expresses [2 / bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) SEBAGETO 3] 2 and 6-diisopropyl aniline.

[0209] (Evaluation trial) introduction Brewer the product made from Science -- after using the spin coater and applying and drying DUV30J [160nm] on a silicon wafer, the positive-resist constituent solution obtained on it was applied using the spin coater, desiccation and about 0.4-micrometer positive type photoresist film were created for 90 seconds at 150 degrees C, and it exposed with the ArF excimer laser (193nm) to it. Heat-treatment after exposure was performed for 90 seconds at 125 degrees C, the rinse was carried out with development and distilled water in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, and the resist pattern profile was obtained. Thus, the resist pattern of the obtained silicon wafer was observed under the scanning microscope (SEM), and the resist was evaluated as follows. These evaluation results are shown in Table 3.

[0210] [Exposure margin] The rate of change (%) of the line breadth of the pattern obtained when fluctuating the light exposure reproducing the mask line breadth of :0.13micrometer isolated Rhine **5% was made into the index of an exposure margin. It is so desirable that this value is small.

[0211] a [development defect] -- : -- first -- Brewer the product made from Science -- after using the spin coater and applying and drying DUV30J [160nm] on a silicon wafer, the positive-resist constituent solution obtained on it was applied using the spin coater, and desiccation and about 0.5-micrometer positive type photoresist film were created for 90 seconds at 150 degrees C. Next, after exposing through the test mask of

0.35-micrometer contact hole pattern (Hole Duty ratio = 1:3) by the ArF excimer laser stepper (ArF exposure machine 9300 by the ISI company), exposure afterbaking was performed for 90 seconds at 130 degrees C. It rinsed for 30 seconds after the paddle development for 60 seconds, and with pure water by TMAH (tetramethylammonium hydroxide water solution) 2.38% succeedingly, and spin desiccation was carried out. In this way, the primary data value measured and acquired [number / of development defects] by KLA-2112 Made from a KEERUE ten call opportunity in the obtained sample was made into the number of development defects.

[0212]

[Table 3]

表3

| 実施例 | 露光マージン | 現像欠陥の発生数 |
|--------|--------|----------|
| 実施例 1 | 7% | 20 |
| 実施例 2 | 9% | 30 |
| 実施例 3 | 10% | 35 |
| 実施例 4 | 7% | 22 |
| 実施例 5 | 8% | 26 |
| 実施例 6 | 12% | 40 |
| 実施例 7 | 10% | 48 |
| 実施例 8 | 10% | 33 |
| 実施例 9 | 6% | 19 |
| 実施例 10 | 5% | 13 |
| 実施例 11 | 7% | 21 |
| 実施例 12 | 10% | 32 |
| 実施例 13 | 11% | 37 |
| 実施例 14 | 7% | 24 |
| 実施例 15 | 7% | 27 |
| 実施例 16 | 9% | 28 |
| 実施例 17 | 9% | 27 |
| 実施例 18 | 9% | 29 |
| 実施例 19 | 5% | 14 |
| 実施例 20 | 6% | 18 |
| 比較例 1 | 16% | 280 |
| 比較例 2 | 18% | 310 |

[0213] The positive-resist constituent of this invention is excellent in an exposure margin, and it turns out that generating of a development defect is also mitigated so that clearly from the result of Table 3.

[0214]

[Effect of the Invention] The positive-resist constituent of this invention is suitable for far-ultraviolet light, especially ArF excimer laser light with a wavelength of 193nm, an exposure margin is excellent, and generating of a development defect is also mitigated. Therefore, it is used suitable for the lithography using far ultraviolet rays including ArF excimer laser exposure.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-351079
(P2002-351079A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|-------------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 F 220/18 | | C 0 8 F 220/18 | 4 J 1 0 0 |
| 220/28 | | 220/28 | |
| G 0 3 F 7/033 | | G 0 3 F 7/033 | |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 54 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-155897(P2001-155897)

(22) 出願日 平成13年5月24日 (2001. 5. 24)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

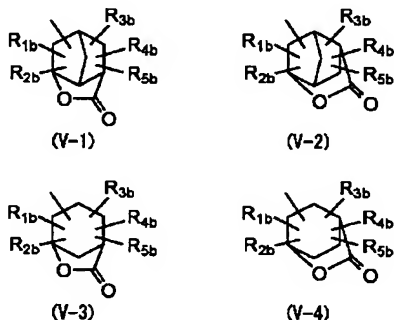
【課題】 遠紫外光、特に A r F エキシマレーザー光を使用したマイクロフォトファブ리케이션に於いて好適に使用することができ、露光マージンに優れ、現像欠陥の発生数が軽減されたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定の脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する特定構造の化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

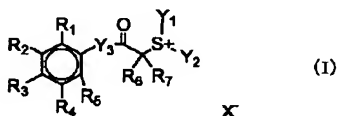
【請求項1】 (A) 下記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記式(1)に示す酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】



一般式(V-1)～(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【化2】

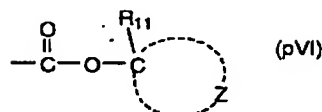
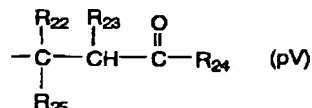
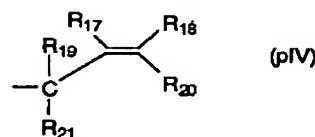
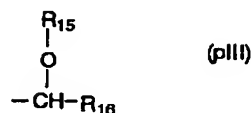
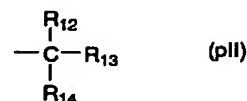
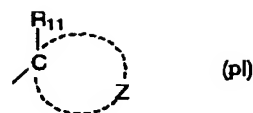


式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 $R_1 \sim R_7$ のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(1)の構造を2つ以上有していてもよい。

【請求項2】 (A) の樹脂が、下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ

型レジスト組成物。

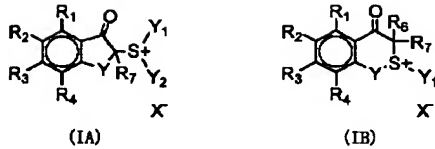
【化3】



30 式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【請求項3】 (B) の酸発生剤が、下記一般式(IA)または(IB)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】



式 (I A) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は 2 価の連結基を表す。式 (I B) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【請求項 4】 更に (C) 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 更に (D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (X e C I、K r F、A r F など) を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】 一般に化学増幅系レジストは、通称 2 成分系、2.5 成分系、3 成分系の 3 種類に大別することができる。2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基 (酸分解性基ともいう) を分子内に有する樹脂である。2.5 成分系はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】 上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。A r F 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹

脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (以下 T M A H) 水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】 特開平 10-10739 号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平 10-111569 号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平 11-109632 号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。特許第 3042618 号には、ラクトン構造を有する (メタ) アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。

【0006】 上記のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0007】 特開 2000-292917 号公報には特定のスルホニウム塩 (アニオンの炭素数 1～15) とトリアリールスルホニウム塩との混合酸発生剤、特開 2000-275845 号公報には炭素数 4～8 のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩と 2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレートとの組合せ、E P 1041442 A 号には特定のスルホニウム塩 (アニオンの炭素数 1～8) と炭素数 4～8 のパーフロロアルカンスルホン酸のトリフェニルスルホニウム塩又はヨードニウム塩との混合酸発生剤が記載されている。

【0008】 また、更なるパターンの微細化に対応するために、変形照明法や位相シフトマスクを用いるのが一般的であり、ラインアンドスペースパターンには輪帯照明、コンタクトホールにはハーフトーン位相シフトマスクが多く使用されている。輪帯照明を用いた際の高解像

力であり、デフォーカスラチチュードが広いことが望まれていた。デフォーカスラチチュードが広いとは、焦点ずれに伴うラインの幅の変動が小さいことを言う。ハーフトーン位相シフトマスクを用いた場合、僅かな透過光によりパターン部が溶解してしまうサイドロープの問題があり、この解決が望まれていた。

【0009】またホールピッチ依存性、露光マージン、経時保存による感度変動といった問題を有していた。更に、照射装置内あるいは装置外の経時での安定性（PED）についても悪化し、パターン寸法が変動してしまうという問題も生じた。ここで PED（Post Exposure Delay）安定性とは、照射後に過熱操作を行なうまでの間照射装置内あるいは装置外で放置した場合の塗膜安定性である。

【0010】一方、特開 2001-109154 号公報には特定のラクトン構造を有する酸分解性樹脂を用いるポジ型フォトレジスト組成物が提案されている。このような組成物は、高感度、高解像力で、パターンのエッジラフネスに優れているが、従来使用されている光酸発生剤との組み合わせでは露光マージン及び現像欠陥において不十分であり、更なる改良が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、レジストの諸特性、特に露光マージン及び現像欠陥において問題があったため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、露光マージン及び現像欠陥についても優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

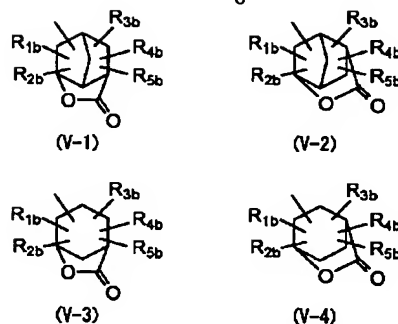
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、酸分解性樹脂及び特定の酸発生剤を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0013】（1）（A）下記一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

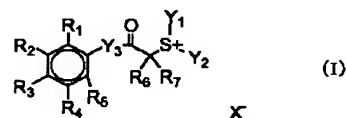
（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記式（I）に示す酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化5】



一般式（V-1）～（V-4）において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

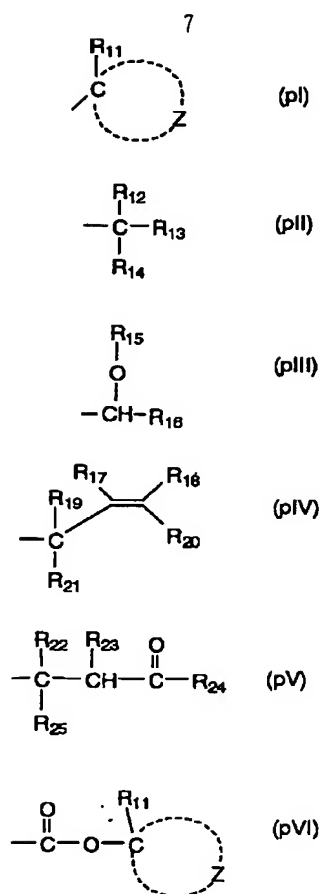
【化6】



式（I）中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 $R_1 \sim R_7$ のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式（I）の構造を2つ以上有していてもよい。

（2）（A）の樹脂が、下記一般式（pI）～一般式（pVI）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする上記（1）に記載のポジ型レジスト組成物。

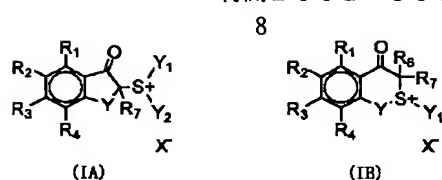
【化7】



式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

(3) (B) の酸発生剤が、下記一般式 (IA) または (IB) で表される化合物であることを特徴とする上記 (1) 及び (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【化8】



式 (IA) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。式 (IB) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

(4) 更に (C) 塩基性化合物を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 更に (D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

[1] (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（「酸分解性樹脂」ともいう）。

【0015】一般式 (V-1) ～ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0016】一般式 (V-1) ～ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0017】 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。なお、一般式 (V-1) ～ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

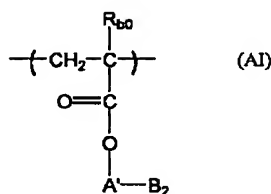
【0018】また、上記アルキル基、シクロアルキル

基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0019】一般式（V-1）～（V-4）で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A I）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0020】

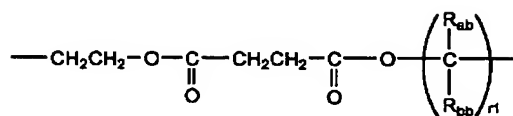
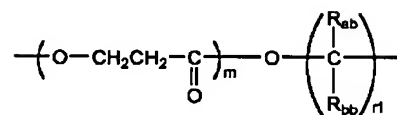
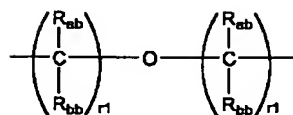
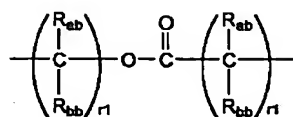
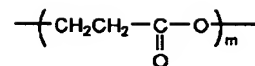
【化9】



【0021】一般式（A I）中、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{10} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式（V-1）～（V-4）における R_{10} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。 R_{10} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{10} は水素原子が好ましい。 A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2個の基を表す。 B_2 は、一般式（V-1）～（V-4）のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた2個の基として

【0022】

【化10】

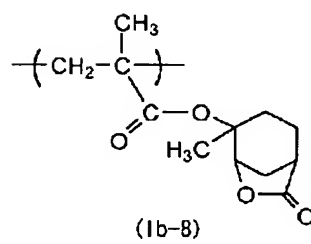
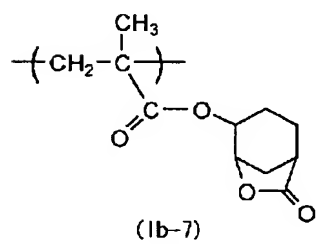
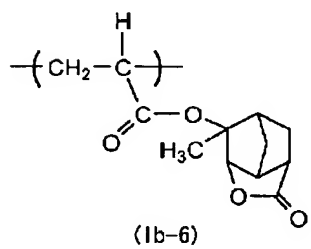
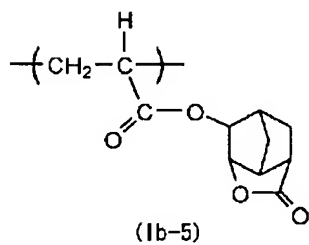
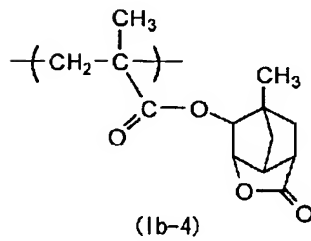
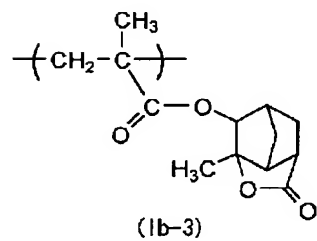
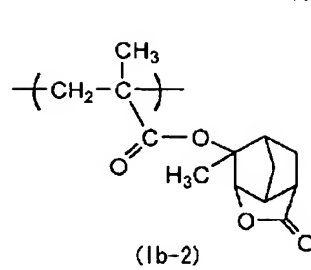
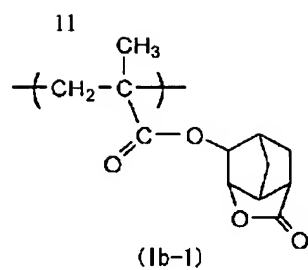


【0023】上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。 m は1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0024】以下に、一般式（A I）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

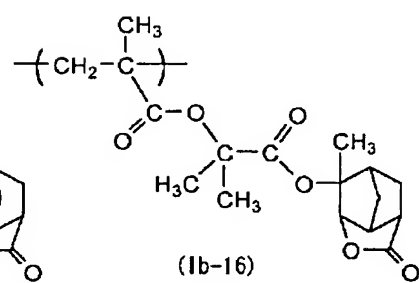
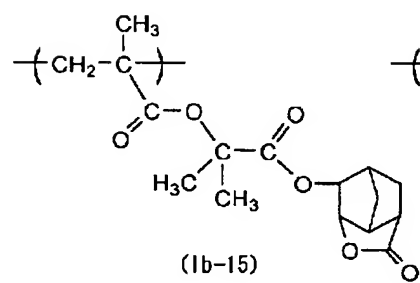
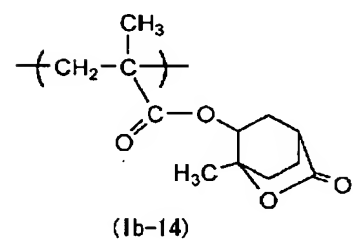
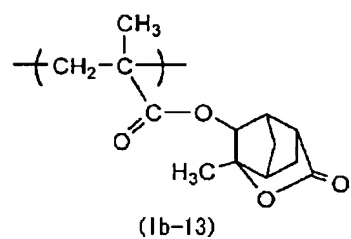
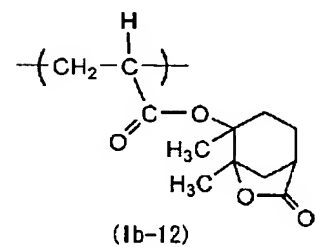
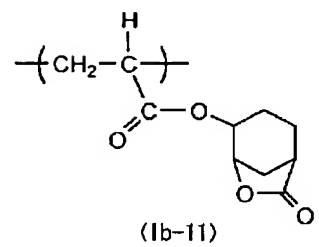
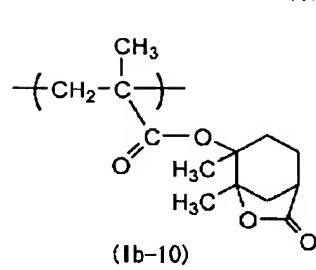
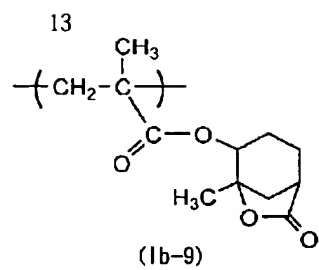
【0025】

【化11】



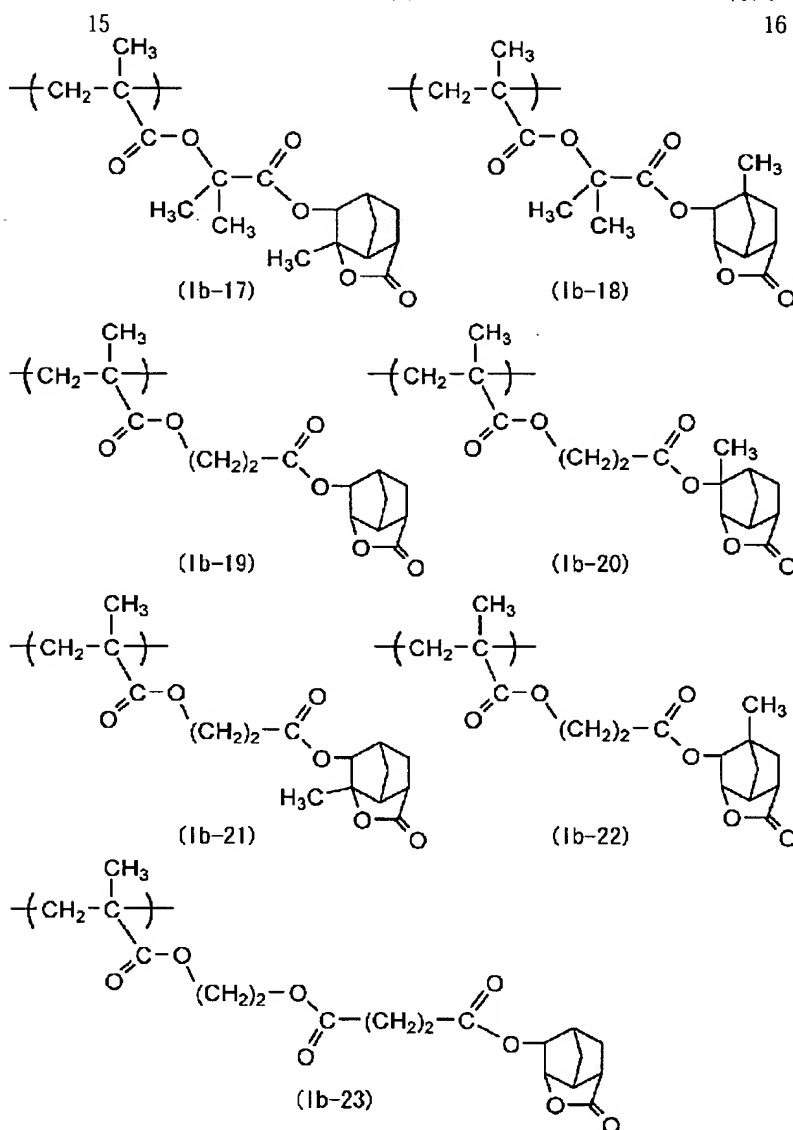
【0026】

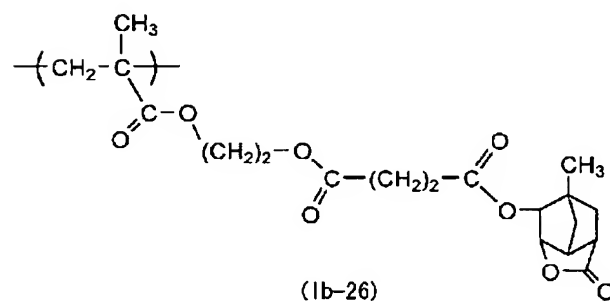
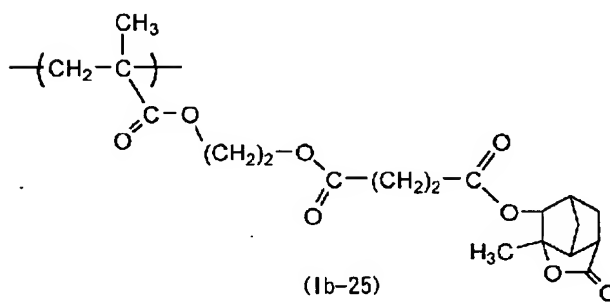
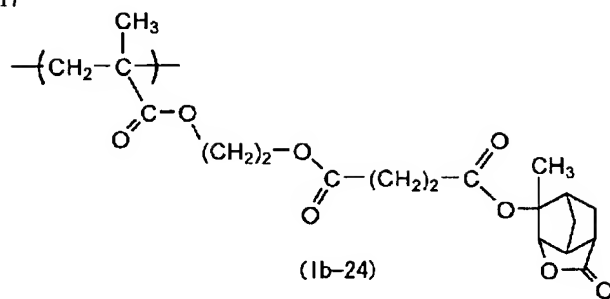
【化12】

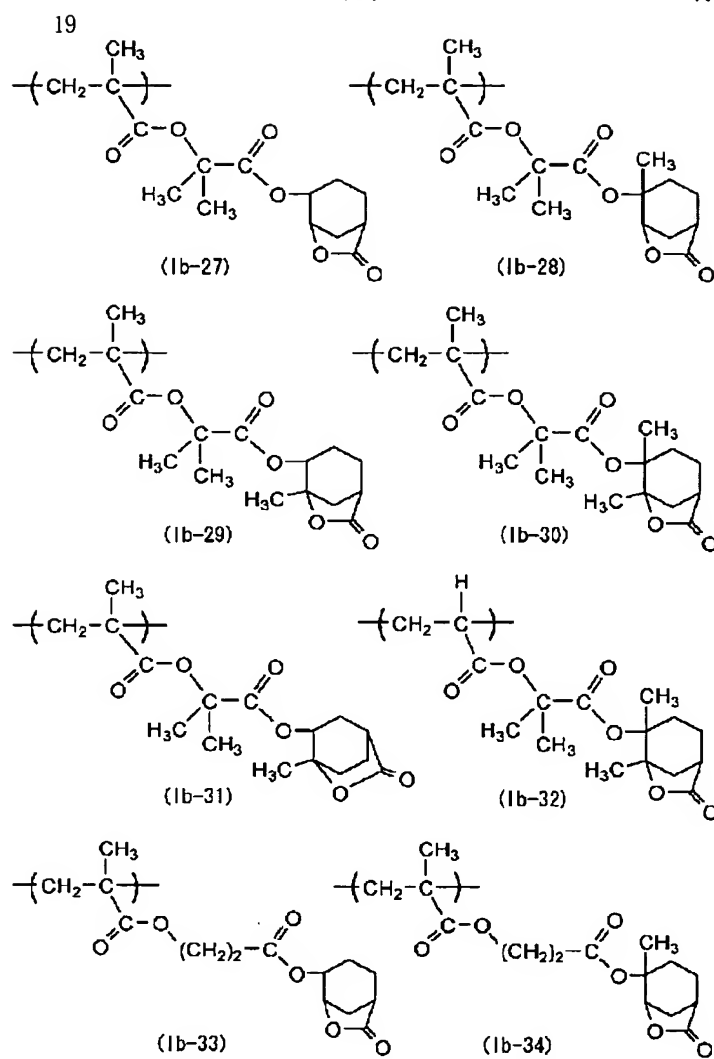


【0027】

【化13】

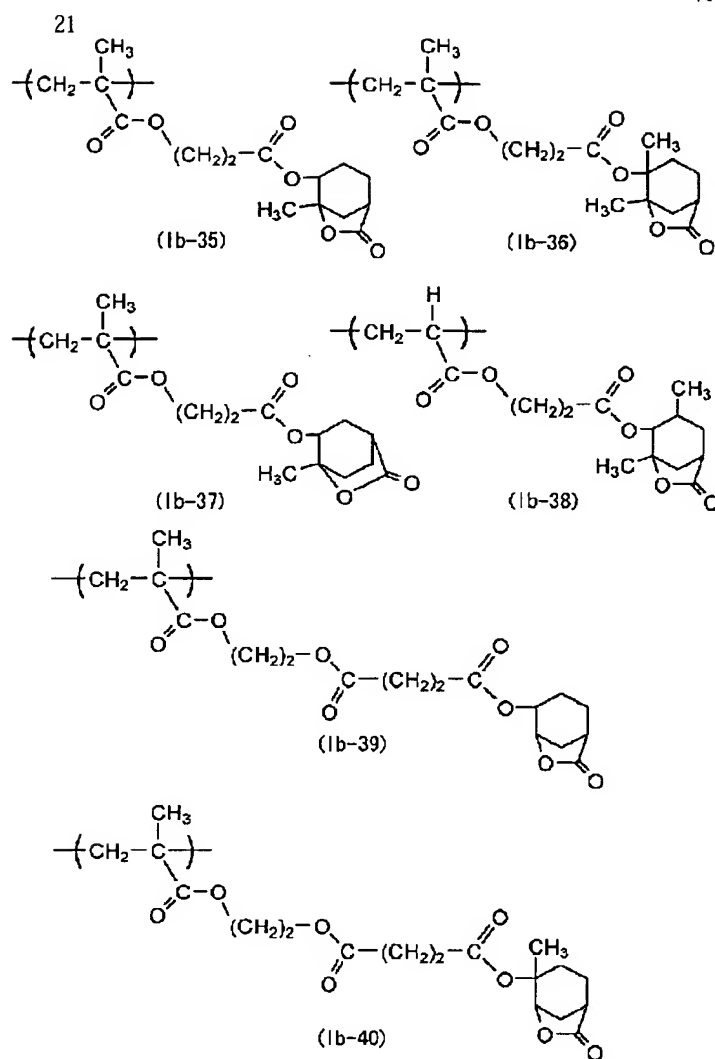


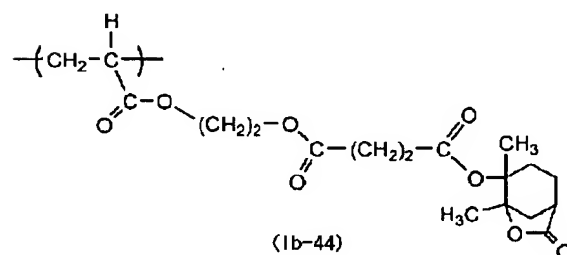
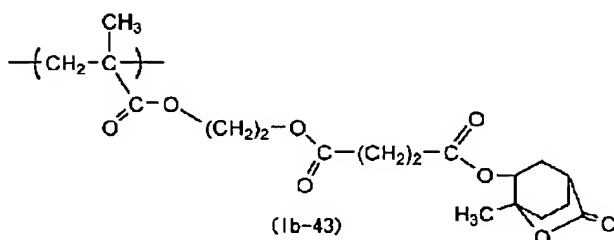
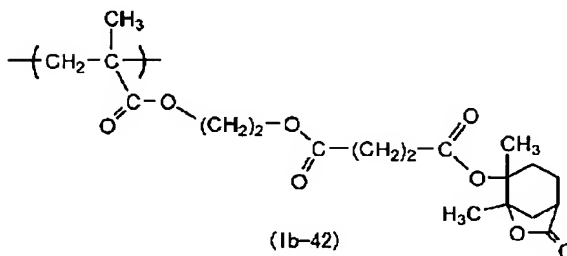
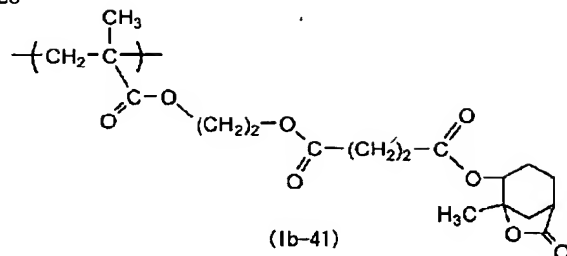




【0030】

【化16】





【0032】本発明の(A)酸分解性樹脂としては、上記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族環状炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂であれば、何れでもよいが、上記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有する樹脂であることが好ましい。

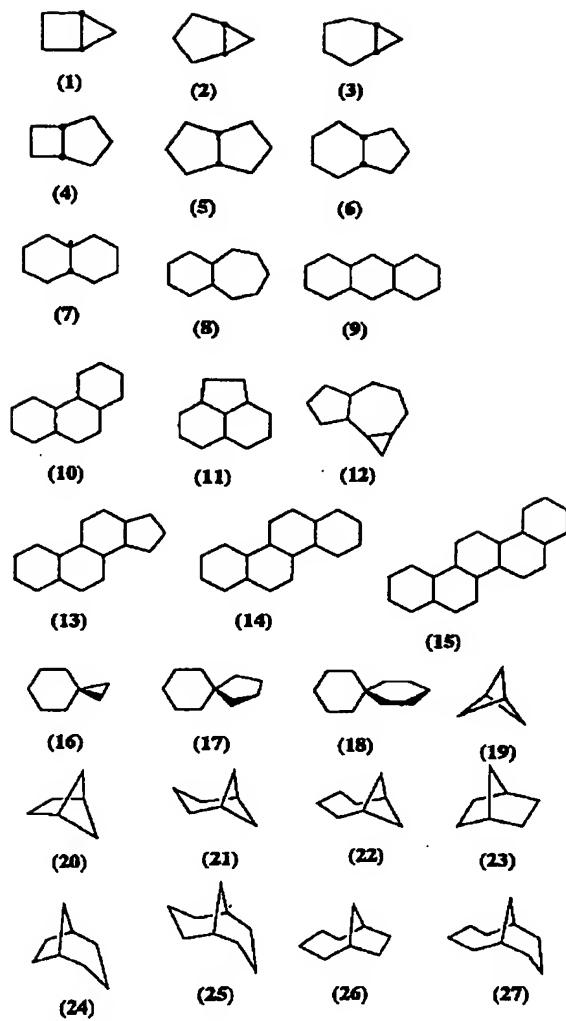
【0033】一般式(pI)～(pVI)において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。ま

た、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0034】R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0035】

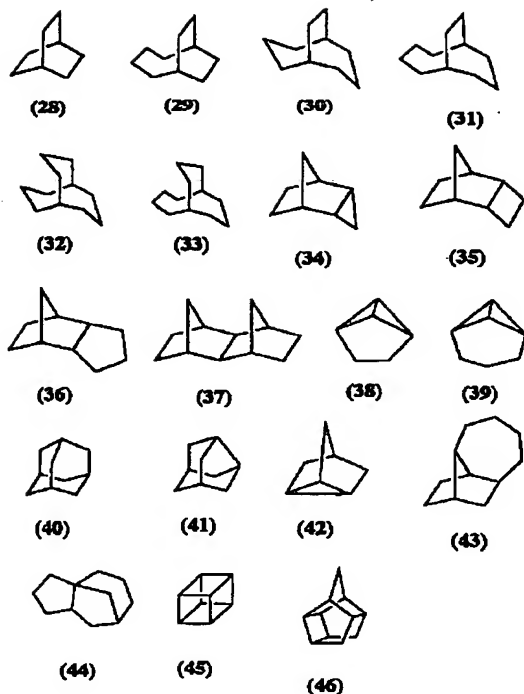
【化18】



【0036】

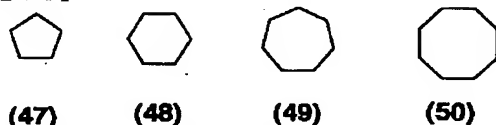
【化19】

27



【0037】

【化20】



【0038】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0039】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

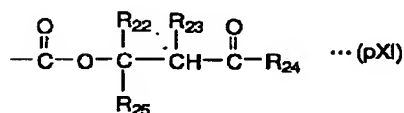
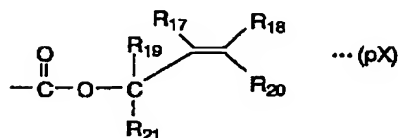
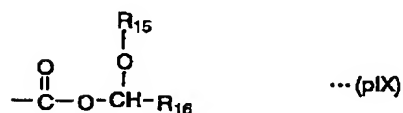
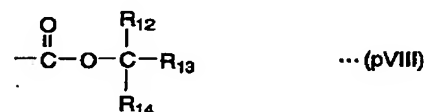
28

のものを挙げることができる。

【0040】上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)～(pXI)で表される基が挙げられる。

【0041】

【化21】

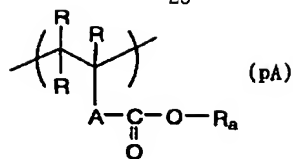


【0042】ここで、R₁₁～R₂₅ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0043】

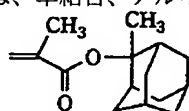
【化22】

29

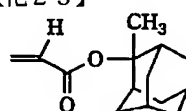


【0044】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン*10

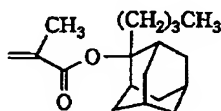
1



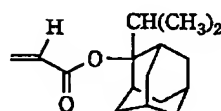
2



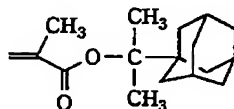
3



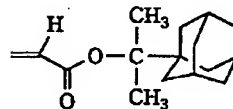
4



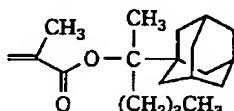
5



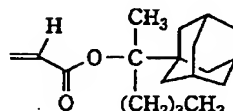
6



7



8



【0047】

【化24】

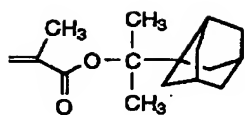
30

*ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

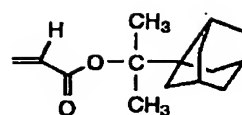
【0045】以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0046】

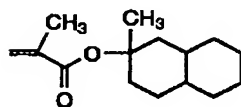
【化23】

31
9

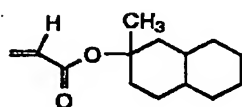
10



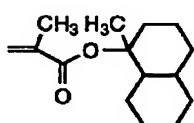
11



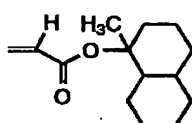
12



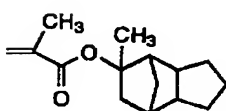
13



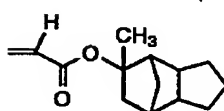
14



15

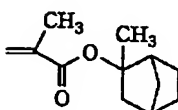


16



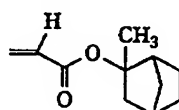
【0048】

17

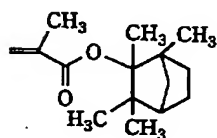


* * 【化25】

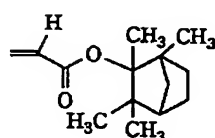
18



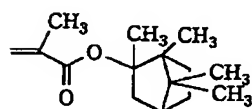
19



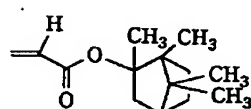
20



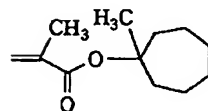
21



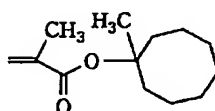
22



23

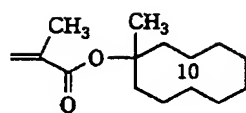


24

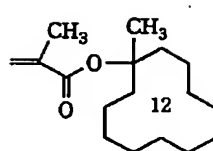


【0049】

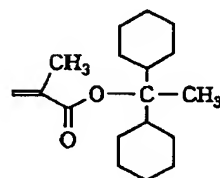
【化26】

33
25

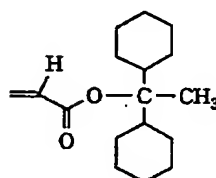
26



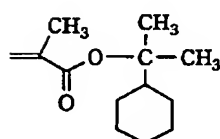
27



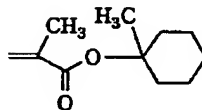
28



29

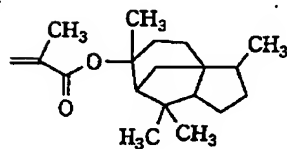


30



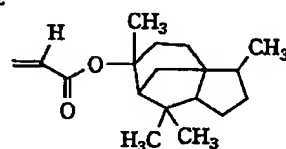
【0050】

31

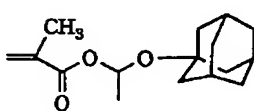


* * 【化27】

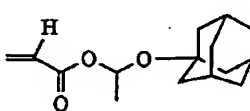
32



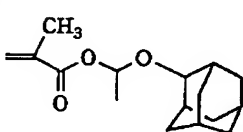
33



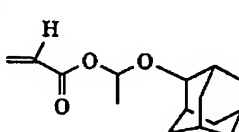
34



35

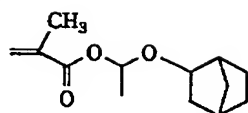


36

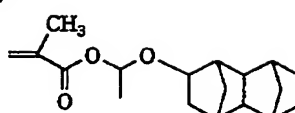


【0051】

【化28】

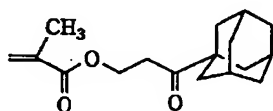
35
37

38

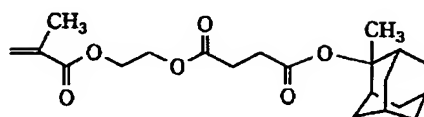


36

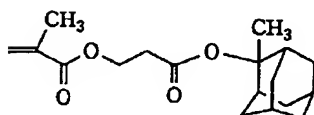
39



40



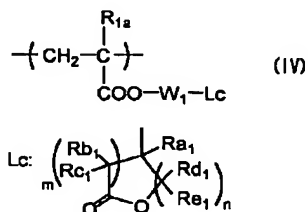
41



【0052】本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0053】

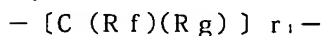
【化29】



【0054】一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。 W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 Ra_1 、 Rb_1 、 Rc_1 、 Rd_1 、 Re_1 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に0~3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0055】 Ra_1 ~ Re_1 の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等を挙げることができる。

【0056】一般式 (IV) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1~10の整数である。

【0057】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハ

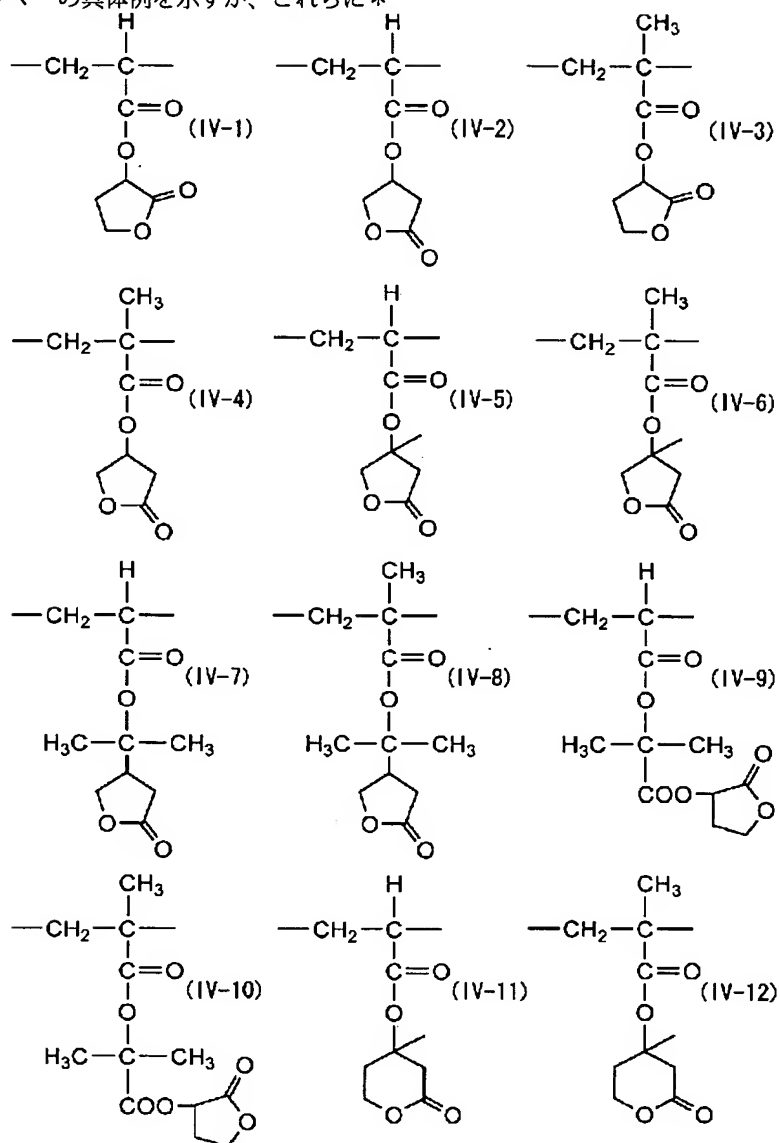
ロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

* 限定されるものではない。

【0059】

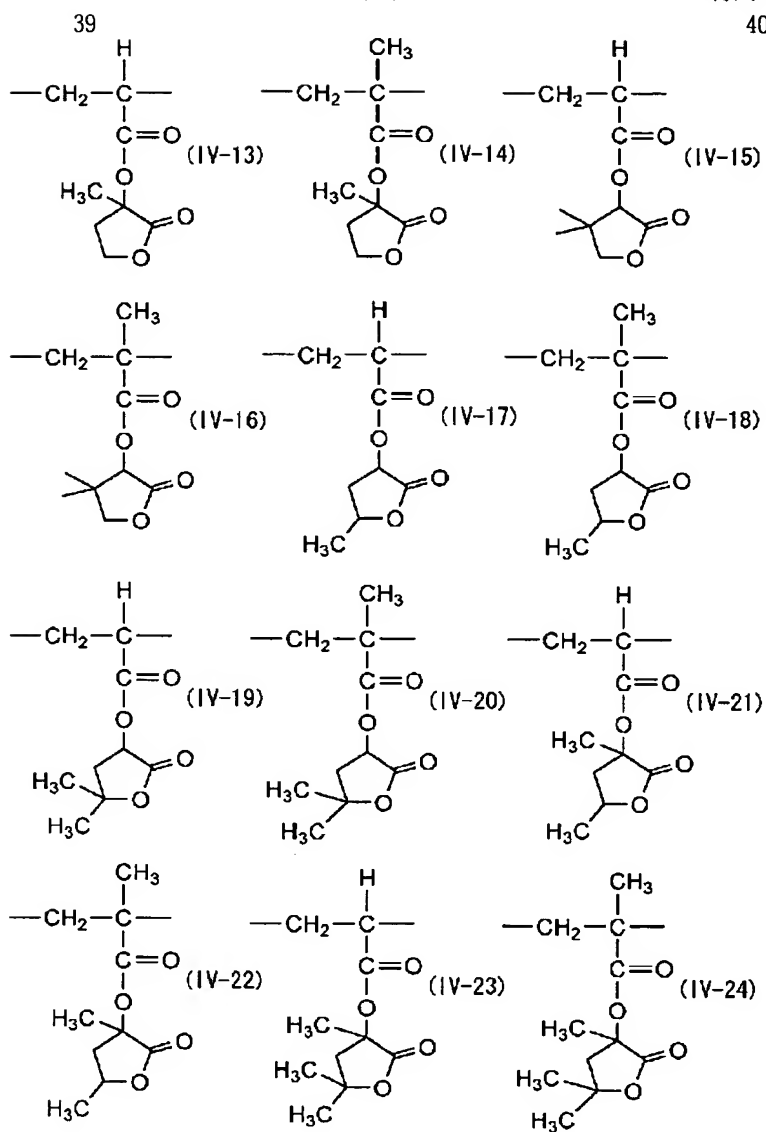
【0058】以下、一般式(IV)で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに*

【化30】



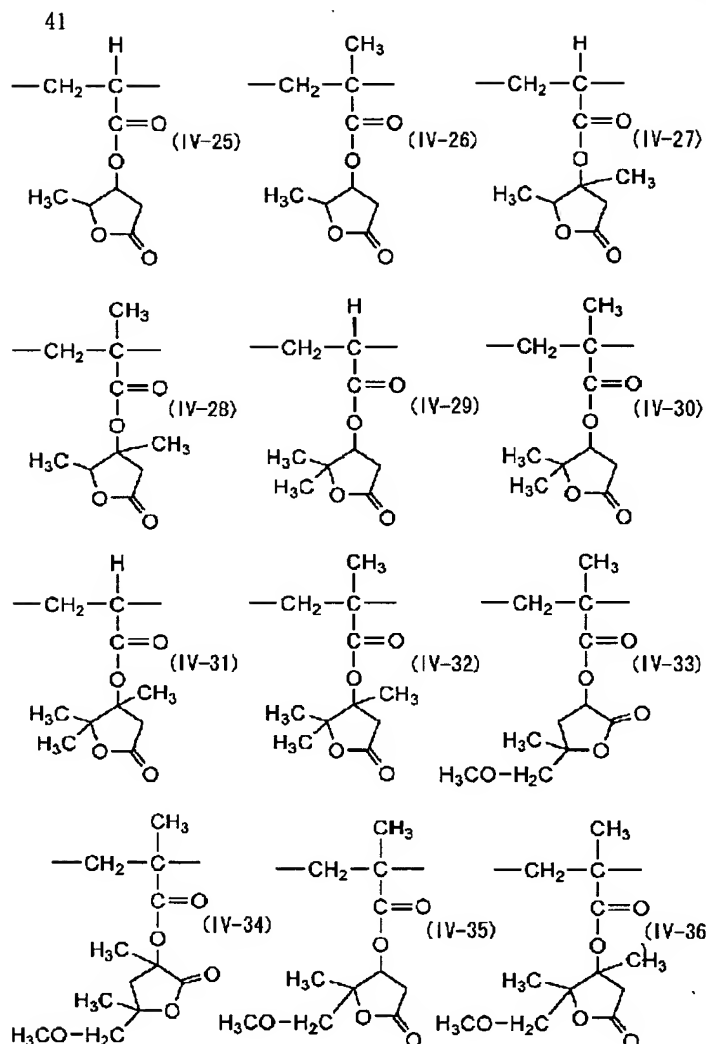
【0060】

【化31】



【0061】

【化32】

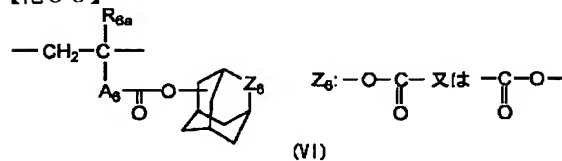


【0062】上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0063】また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0064】

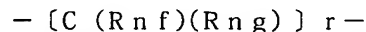
【化33】



【0065】一般式(VI)において、A₆は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選

択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_{6a}は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

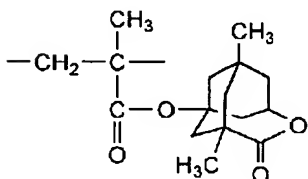
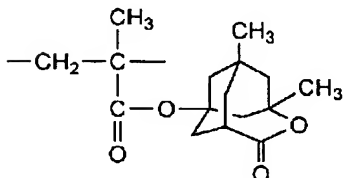
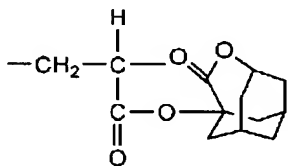
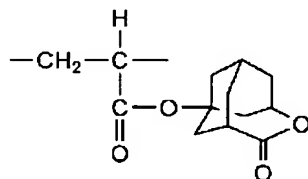
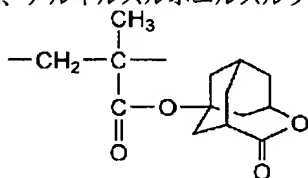
【0066】一般式(VI)において、A₆のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、R_{nf}、R_{ng}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨ素原子等を挙げるこ

とができる。rは1～10の整数である。一般式(VI)において、A₆のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0067】Z₆を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモ*



【0071】

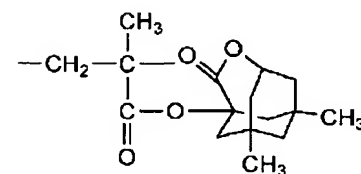
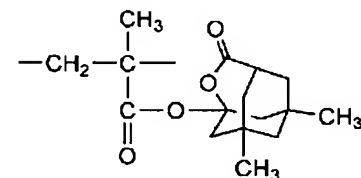
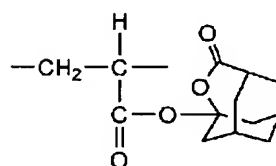
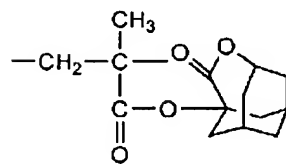
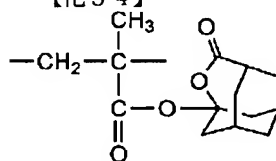
* イル基(-CONHSO₂CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

【0068】一般式(VI)において、A₆に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

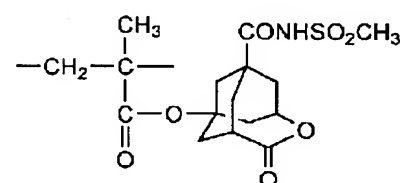
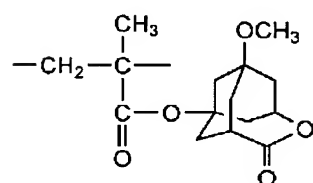
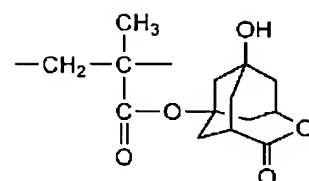
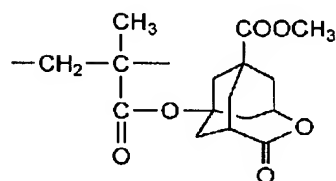
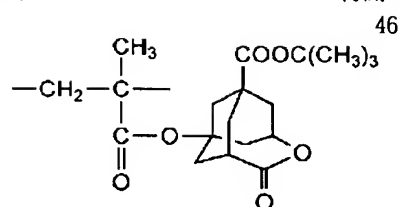
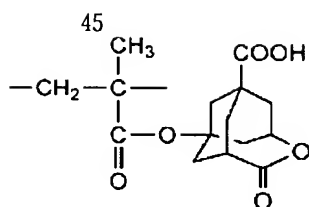
【0069】以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

【化34】



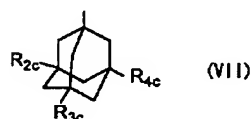
【化35】



【0072】更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0073】

【化36】



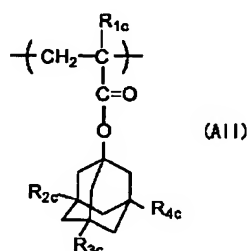
【0074】一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0075】一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0076】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0077】

【化37】

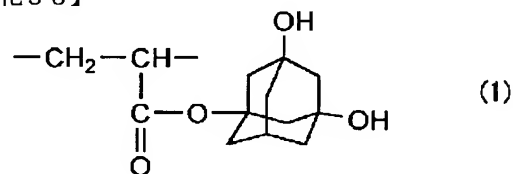


【0078】一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

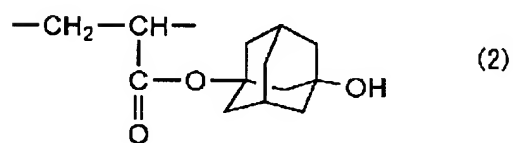
20 【0079】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

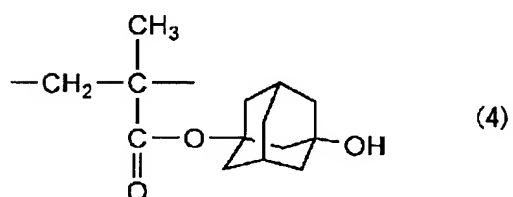
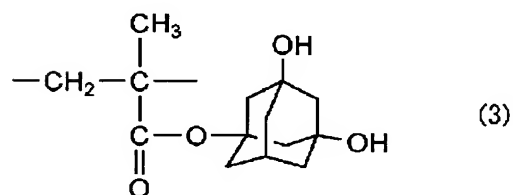
【化38】



30



40



50

【0081】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0082】このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0083】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- ϵ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0084】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0085】アクリルアミド類:アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ϵ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル

基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0086】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 ϵ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0087】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0088】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0089】ビニルエステル類:ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0090】イタコン酸ジアルキル類:イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類;ジブチルフマレート等。

【0091】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0092】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0093】酸分解性樹脂において、各繰返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0094】酸分解性樹脂中、一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表される基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中 2 ~ 50 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 40 モル%、更に好ましくは 10 ~ 30 モル% である。酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し構造単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。

【0095】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表される基を有する繰返し単位と上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰返し構造単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは 90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。

【0096】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 重量% 以上であり、好ましくは 30 重量% 以上、さらに好ましくは 40 重量% 以上である。反応温度は 10 °C ~ 150 °C であり、好ましくは 30 °C ~ 120 °C、さらに好ましくは 50 ~ 100 °C である。

【0097】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるた

め製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0098】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 40 ~ 99.99 重量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 重量% である。

【0099】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、(B) 成分又は酸発生剤ともいう）

10 本発明に用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記式 (I) に示す化合物であり、式 (I A) 又は式 (I B) で示される化合物がより好ましい。式 (I) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 2 つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または 2 価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと R_6 又は R_7 の少なくとも 1 つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (I) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

30 【0100】 $R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_7$ 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

40 【0101】 Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の直鎖状若しく

は分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0102】 Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0103】ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数4～14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。 Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0104】 Y_1 と Y_2 とは結合して、式(1)中の S' とともに、環を形成してもよい。この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(1)中の S' とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでもよい。

【0105】上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数1～5)で置換されていてもよい。また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0106】 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0107】 X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、ア

リールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0108】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等を挙げることができる。アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0109】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0110】ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 sec -ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0111】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアル

キル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0112】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0113】その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0114】尚、本発明の式(I)において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(I)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、

* 式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

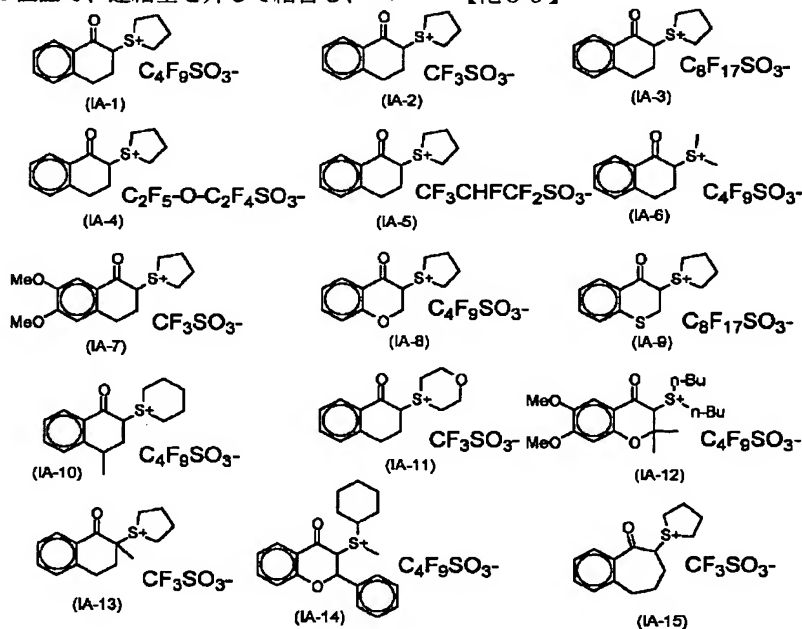
【0115】また、本発明の式(I)の化合物は、上記した一般式(IA)又は(IB)であるのが好ましい。式(IA)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。式(IB)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0116】 Y は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。式(IA)中、 Y としてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0117】以下に、本発明の上記式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

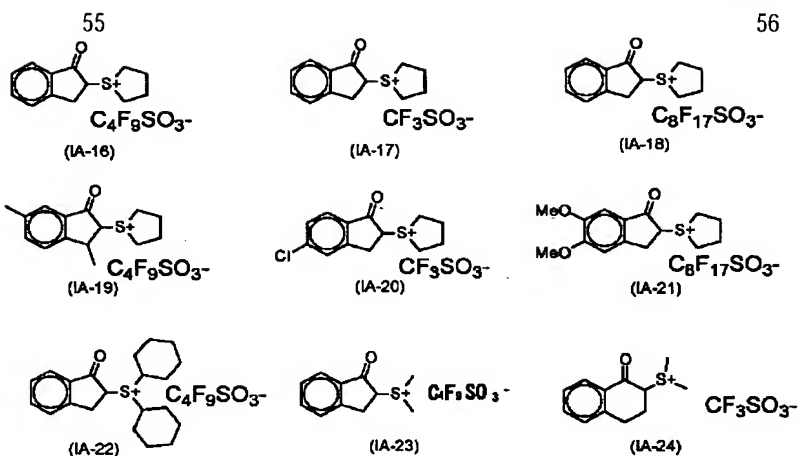
【0118】

【化39】

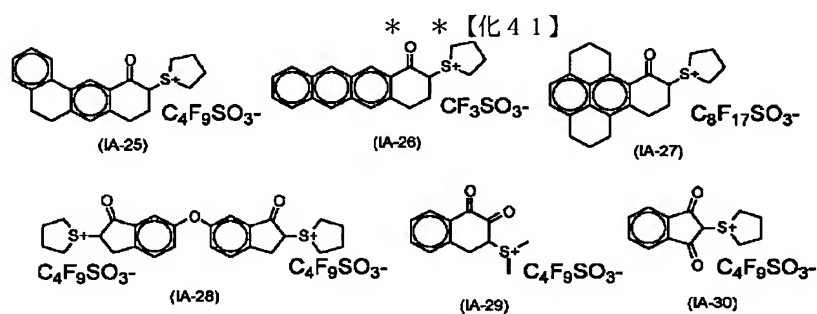


【0119】

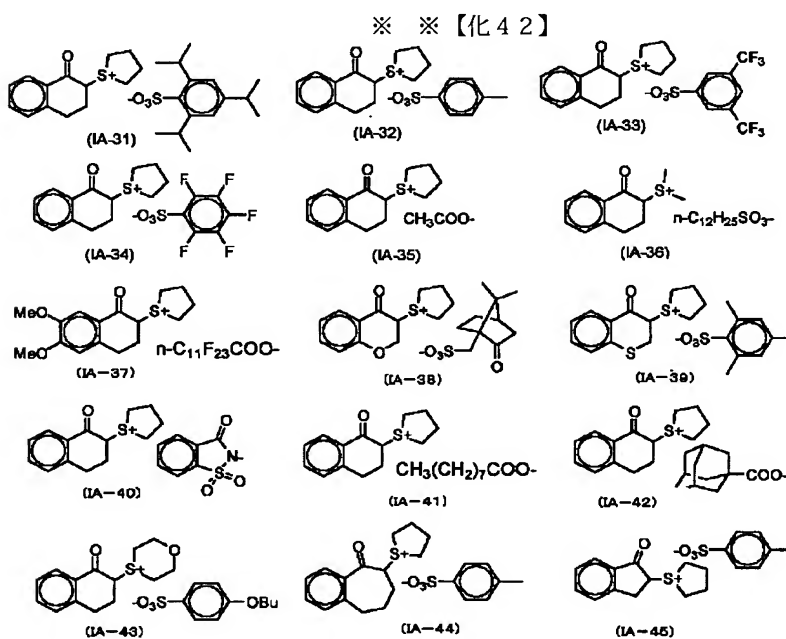
【化40】



【0120】

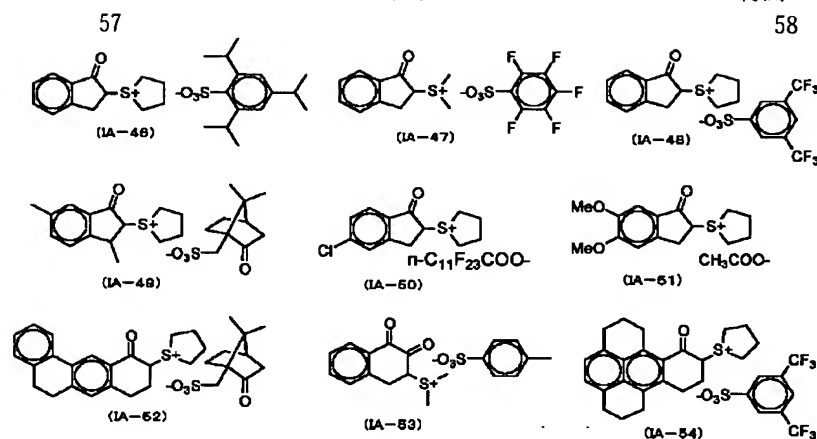


【0121】

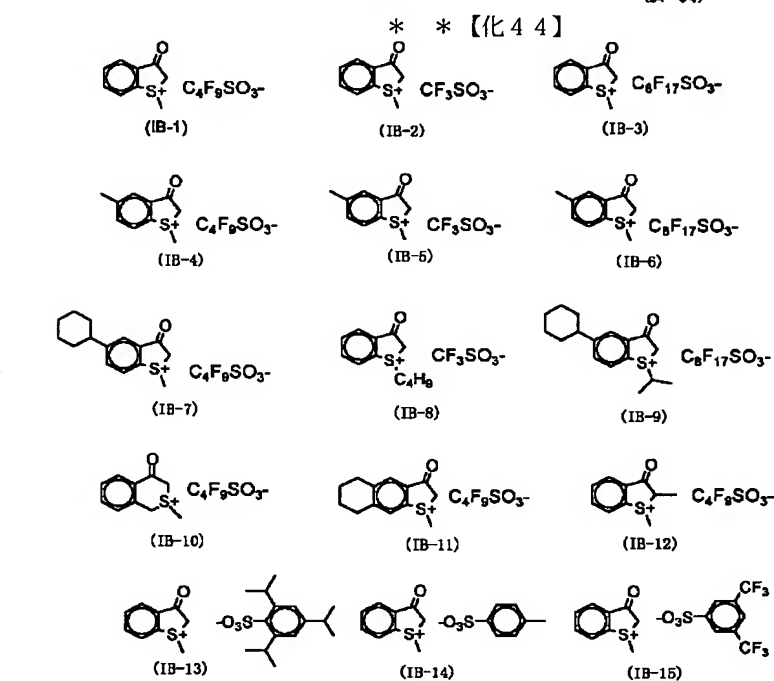


【0122】

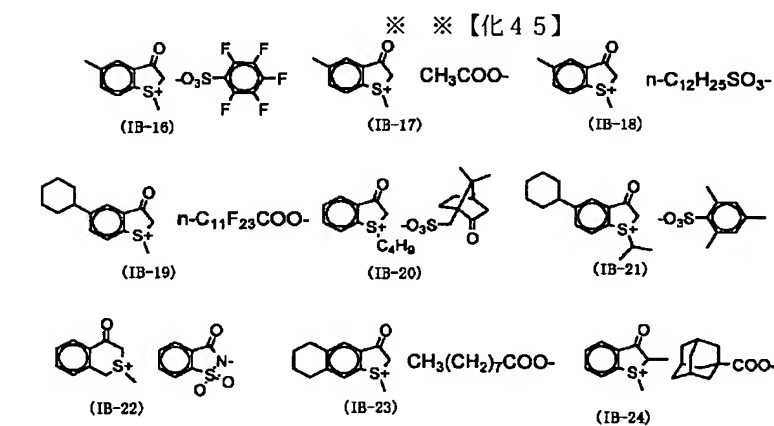
【化43】



【0123】



【0124】



【0125】上記酸発生剤の中で、(IA-1)～(IA-30)及び(IB-1)～(IB-12)がより好ましい。

【0126】上記式(I)の化合物は、1種単独で又は

2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0127】式(IA)に示す化合物は、対応する α -ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンシリルエノールエーテルに

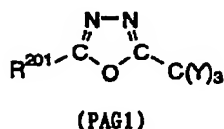
変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(I B)に示す化合物は、アルールアルキルスルフィドに α -又は β -ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0128】(B)成分の化合物の本発明のポジ型感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0129】(B)成分以外の併用しうる酸発生化合物本発明においては、成分(B)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

【0130】本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0131】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム*



【0135】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

* 塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

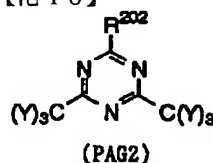
【0132】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0133】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0134】

【化46】



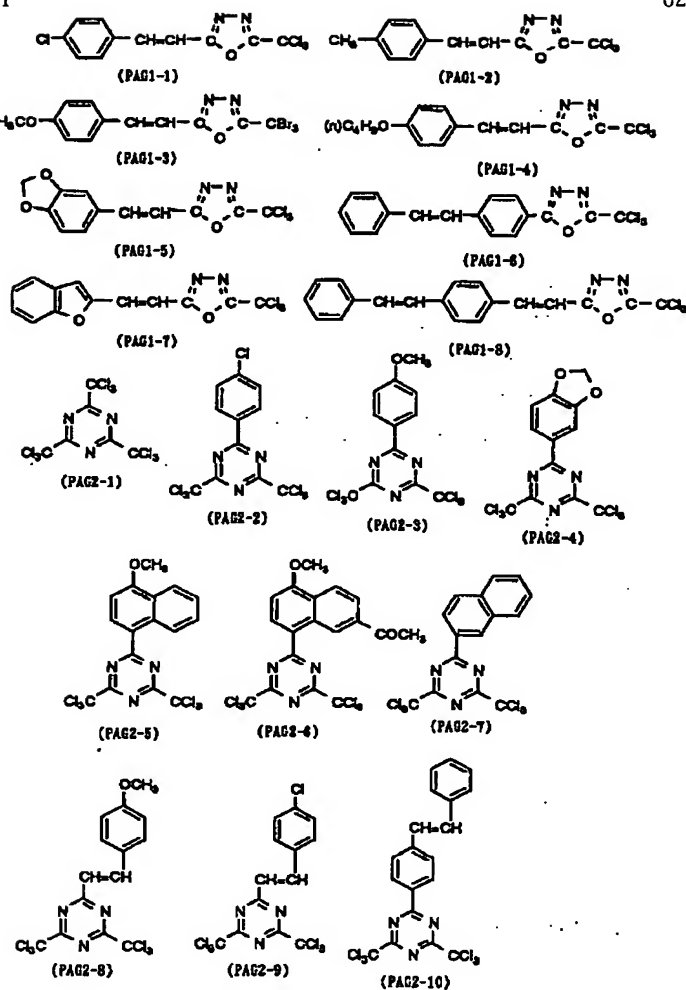
は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0136】

【化47】

61

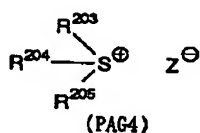
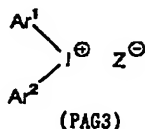
62



【0137】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0138】

【化48】



【0139】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0140】 Z^- は、対アニオンを示し、例えば B

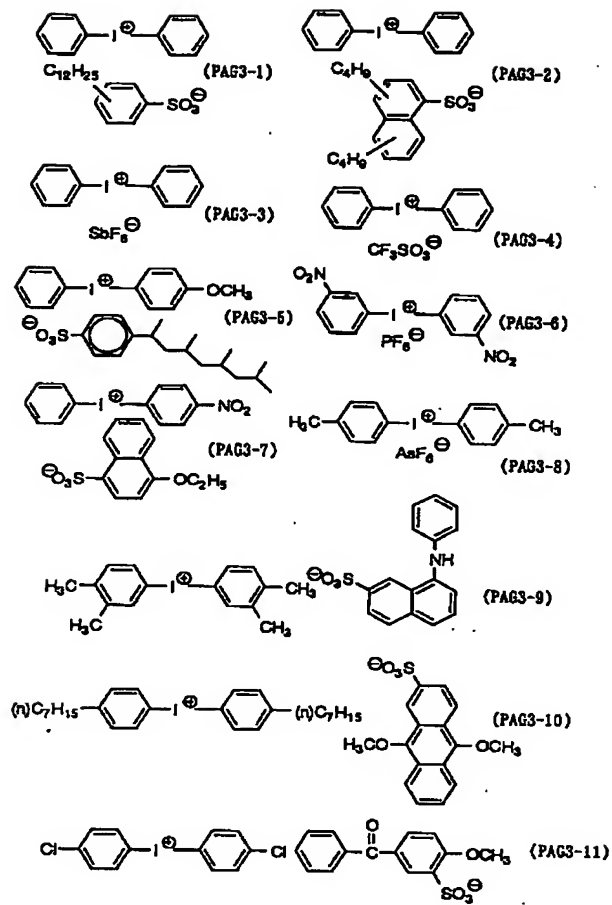
F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0141】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0142】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0143】

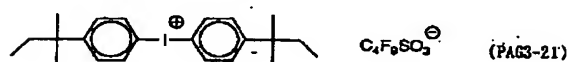
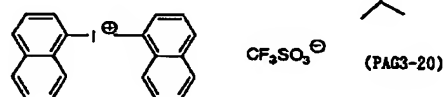
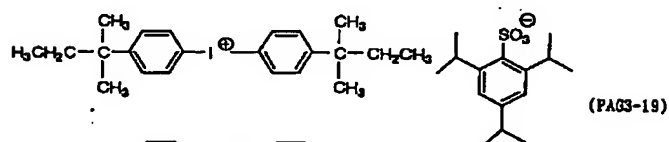
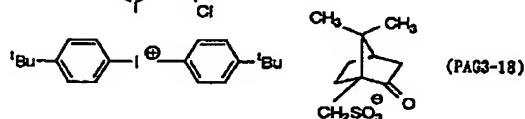
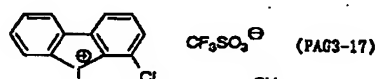
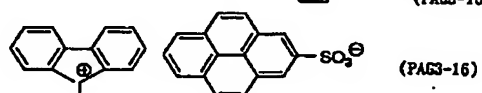
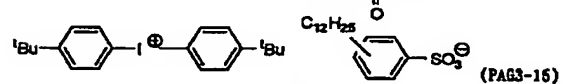
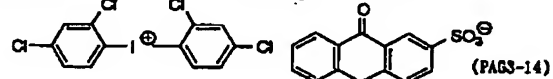
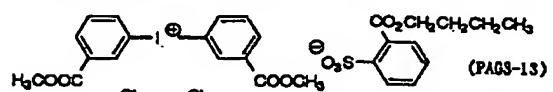
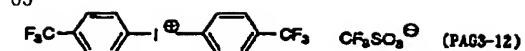
【化49】



【0144】

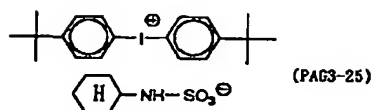
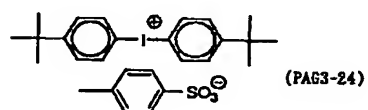
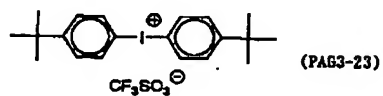
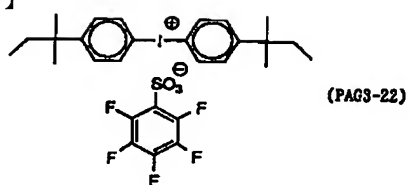
【化50】

65



【0145】

【化51】

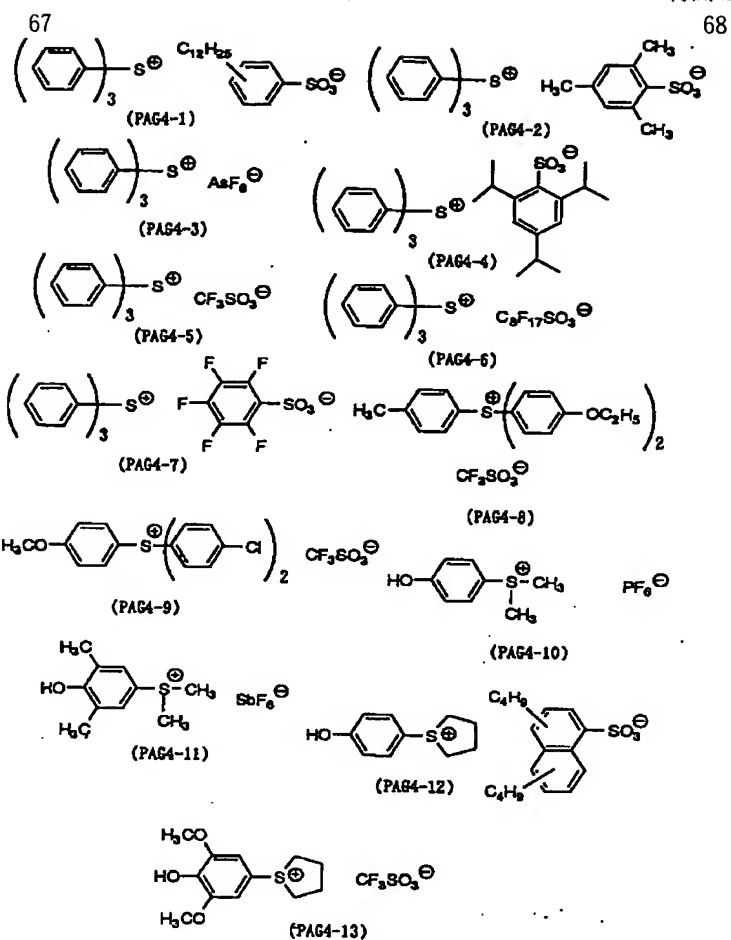


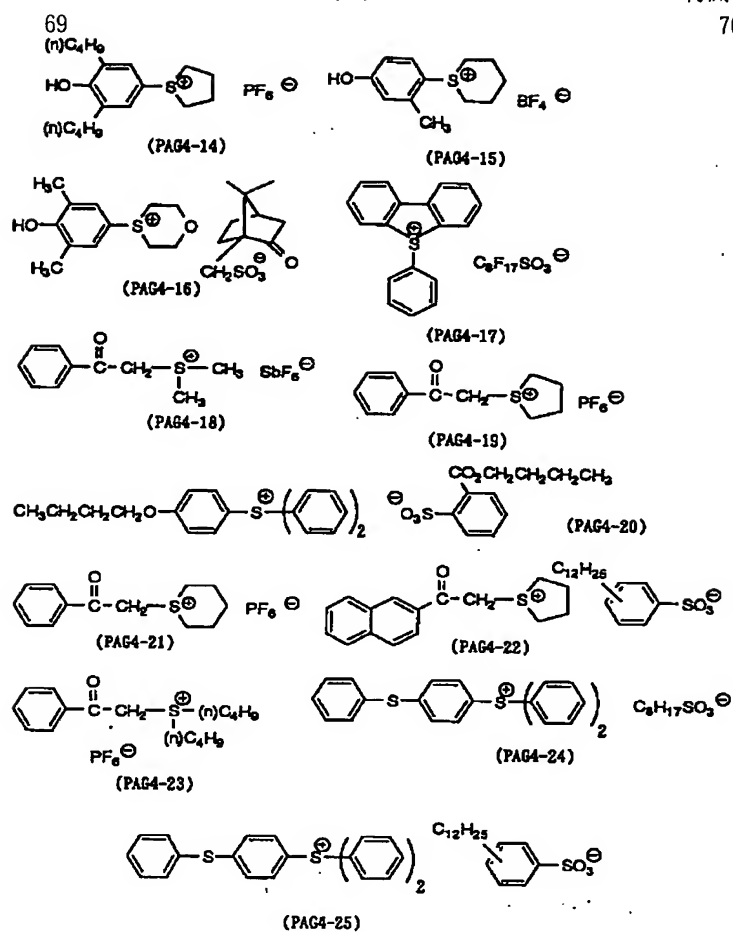
30

【0146】

【化52】

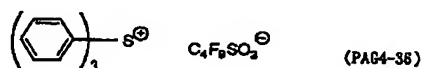
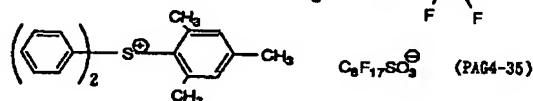
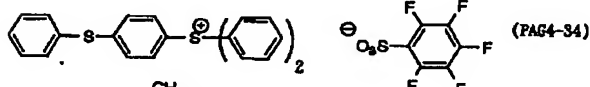
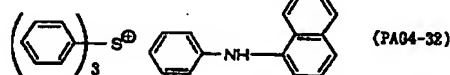
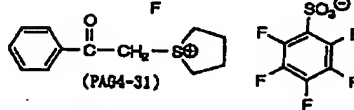
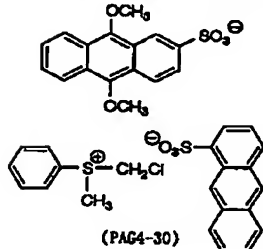
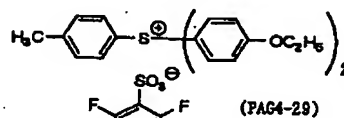
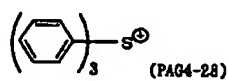
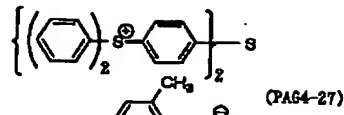
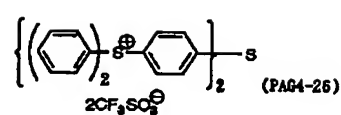
40





71

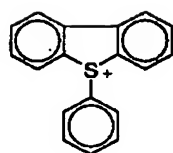
72



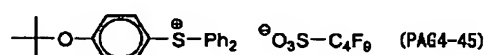
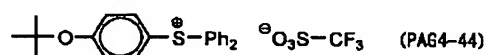
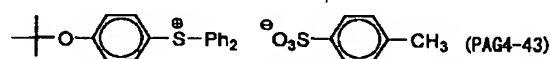
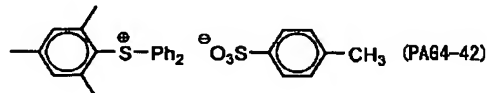
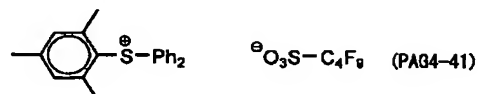
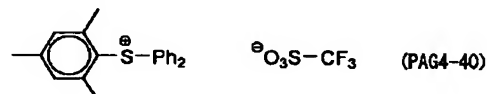
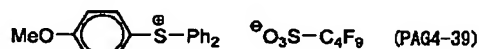
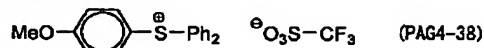
【0149】

【化55】

PAG4-37



30



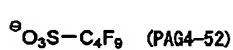
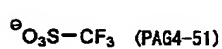
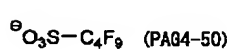
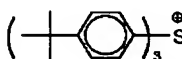
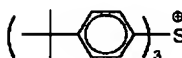
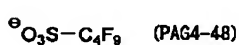
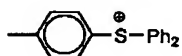
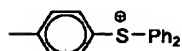
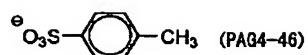
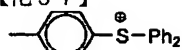
50

【0150】

【化56】

【0151】

【化57】

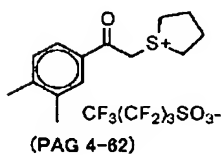
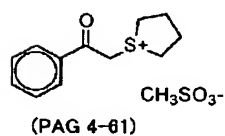
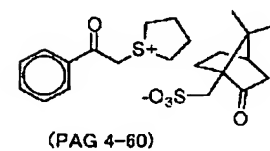
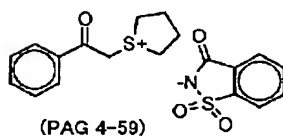
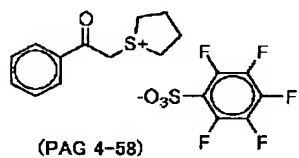
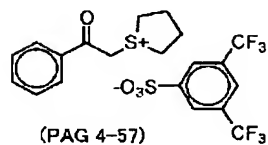
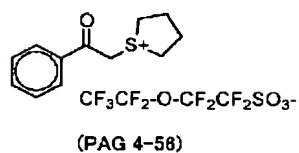
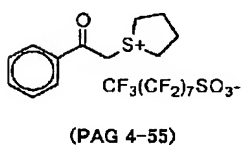
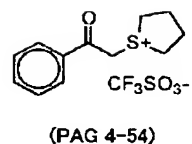
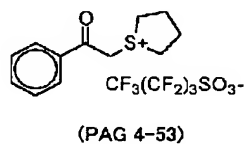


* 【0152】

【化58】

10

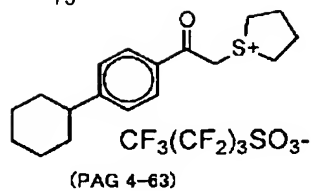
*



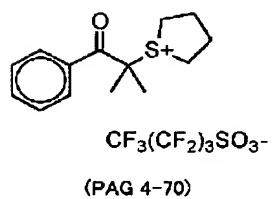
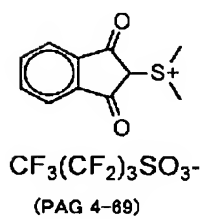
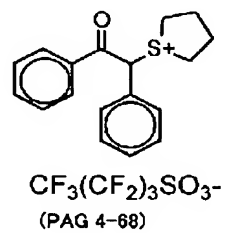
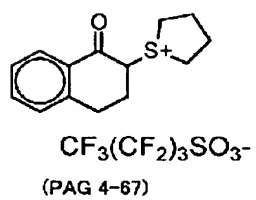
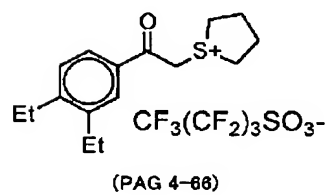
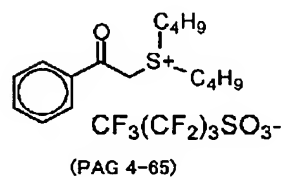
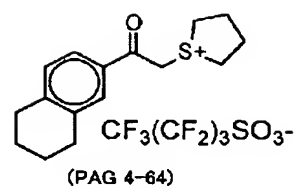
【0153】

50 【化59】

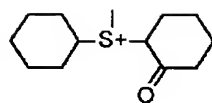
75



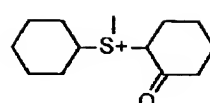
76



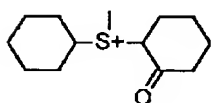
77



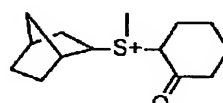
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



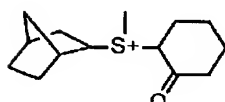
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



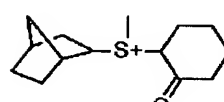
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



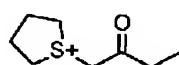
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



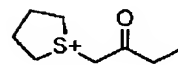
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)



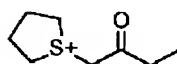
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



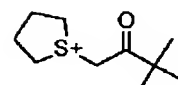
CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)

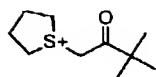
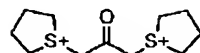
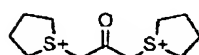
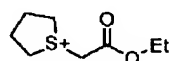
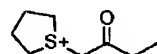
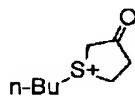
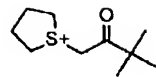
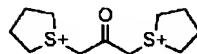
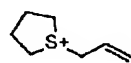
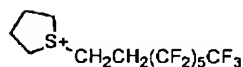
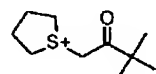
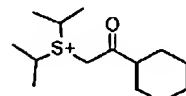


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)

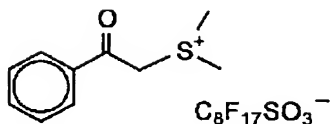


CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

79


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-81)

 $2 \text{ CF}_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-83)

 $2 \text{ CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-85)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-87)

 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-89)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-91)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-82)

 $2 \text{ CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-84)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-86)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-88)

 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-90)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-92)

【0156】
【化62】



(PAG4-93)

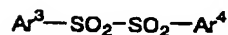
【0157】上記において、Phはフェニル基を表す。
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0158】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイ

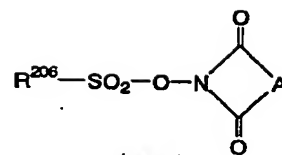
ミノスルホネート誘導体。

【0159】
【化63】

40



(PAG5)



(PAG6)

【0160】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリレン基を示す。

【0161】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

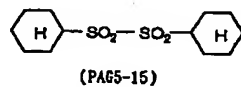
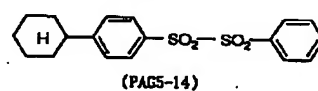
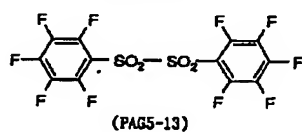
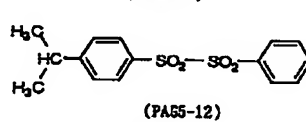
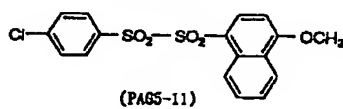
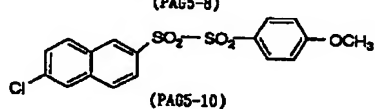
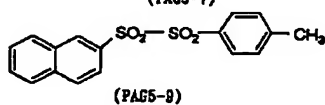
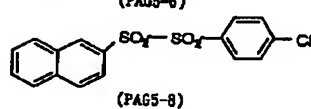
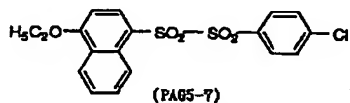
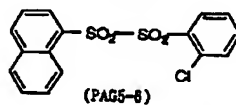
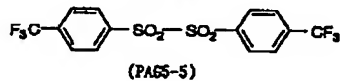
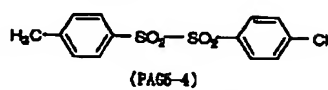
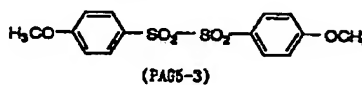
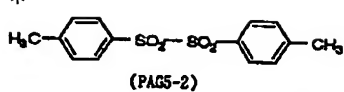
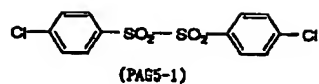
50

れるが、これらに限定されるものではない。

【0162】

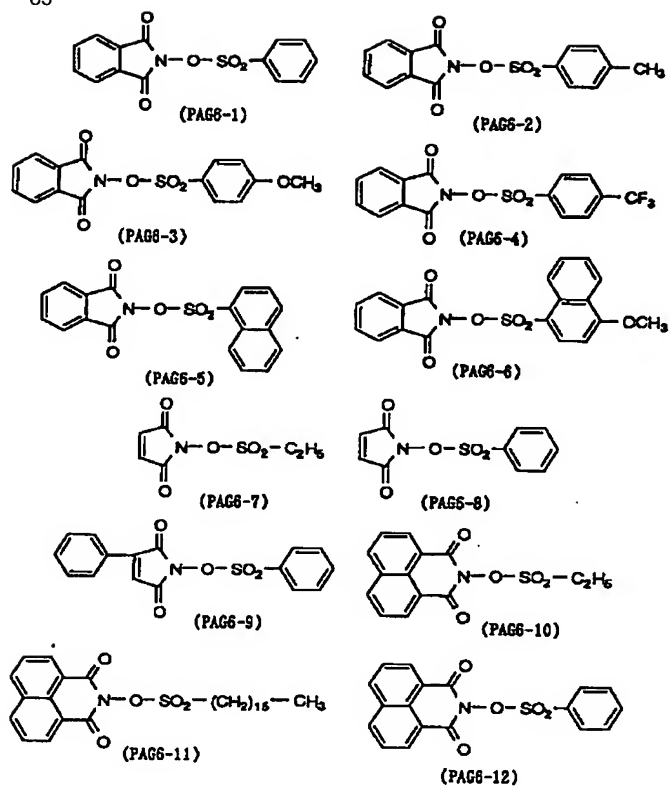
* 【化64】

*



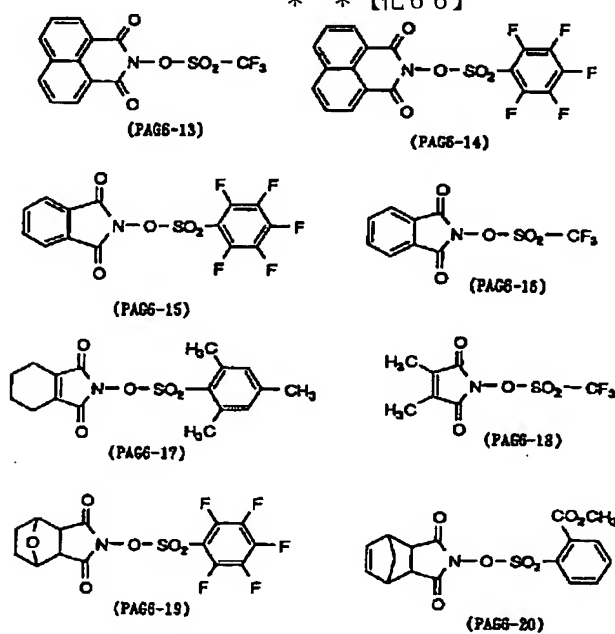
【0163】

【化65】



【0164】

* * 【化66】

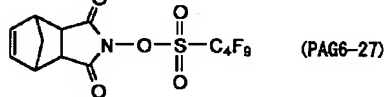
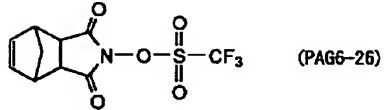
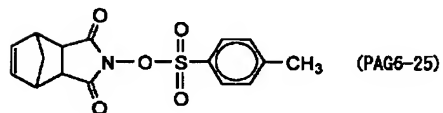
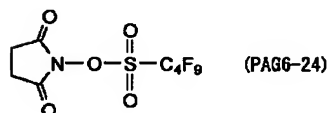
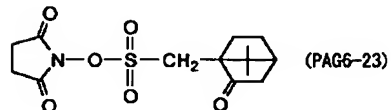
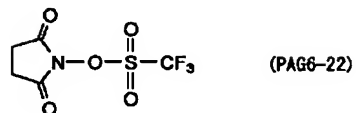
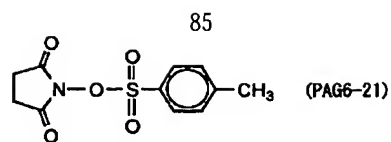


【0165】

【化67】

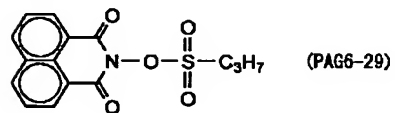
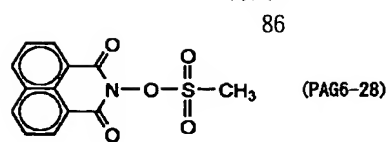
(44)

特開2002-351079

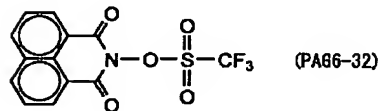
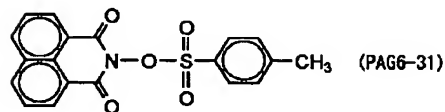
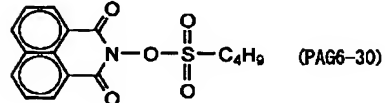


【0166】

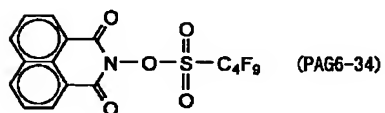
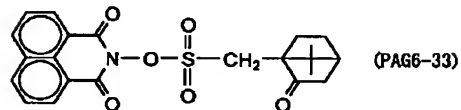
【化68】



10



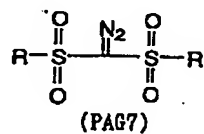
20



【0167】(4) 下記一般式(PAG7)で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

30 【0168】

【化69】

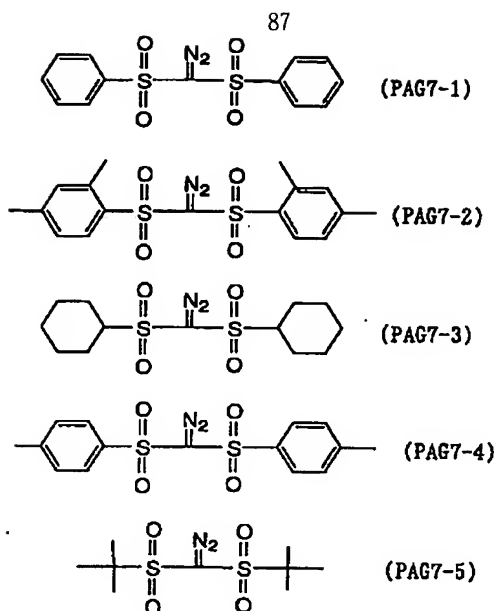


【0169】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル
基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具
体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら
に限定されるものではない。

40

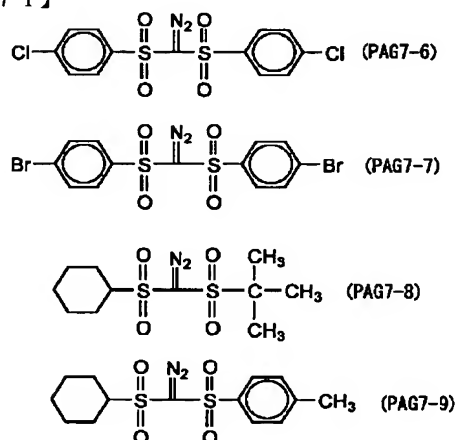
【0170】

【化70】



【0171】

【化71】



【0172】これら併用しうる光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で用いられる。

【0173】〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0174】本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくは(C)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポ

ジ型レジスト組成物は、上記酸分解性樹脂、上記酸発生剤及び上記界面活性剤とを含有することにより、露光マージン及び現像欠陥が一層改良される。

【0175】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0176】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

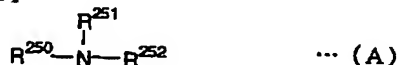
【0177】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0178】また、本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくは(D)有機塩基性化合物を含有する。

【0179】本発明で用いることのできる好ましい
(D) 有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0180】

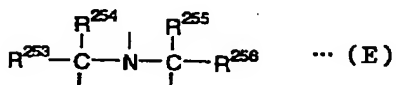
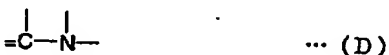
【化72】



【0181】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0182】

【化73】



【0183】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のプリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、

水酸基、シアノ基である。

【0184】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、プリミジン、2, 4-ジアミノプリミジン、4, 6-ジヒドロキシプリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報【0005】に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0185】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、プリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0186】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ

るいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0187】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0188】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0189】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明において使用することができる無機基板とは、通常のBareSi基板、SO₂G基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0190】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号

記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0191】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、パイクを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0192】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0193】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0194】＜樹脂の合成例＞

合成例（1）樹脂（1）の合成（アクリル型）

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%加

え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/ISOプロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール1Lでリスラリーし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。ま*

表1.

| 樹脂 | 繰り返し単位1 (mol%) | 繰り返し単位2 (mol%) | 繰り返し単位3 (mol%) | 本発明の繰り返し 単位 (mol%) | 分子量 |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|------|
| 2 | 51 | 21 | | 28 | 8300 |
| 3 | 40 | 10 | | 18/8/24 | 7400 |
| 4 | 47 | 15 | 12 | 26 | 8300 |
| 5 | 51 | 11 | 25 | 13 | 7900 |
| 6 | 49 | 9 | 20 | 22 | 8800 |
| 7 | 51 | 20 | 4 | 25 | 8100 |
| 8 | 39 | 15 | 10 | 36 | 8200 |
| 9 | 46 | 28 | 8 | 18 | 8600 |
| 10 | 48 | 20 | | 32 | 7200 |

【0197】また、以下に上記樹脂(1)～(10)の構造を示す。

*た、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8900であった。

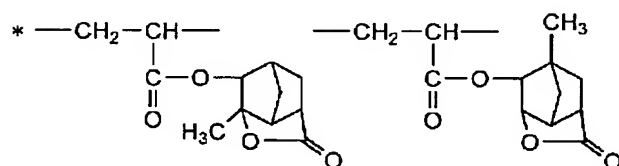
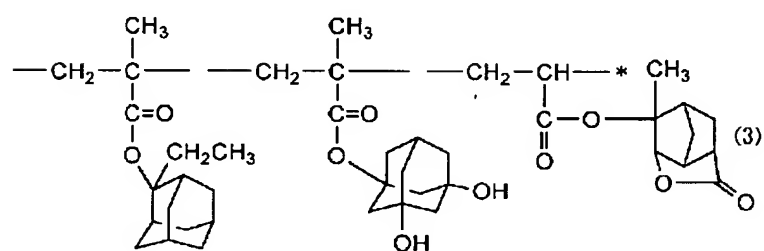
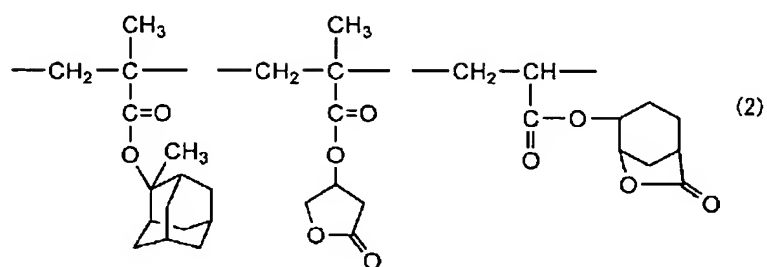
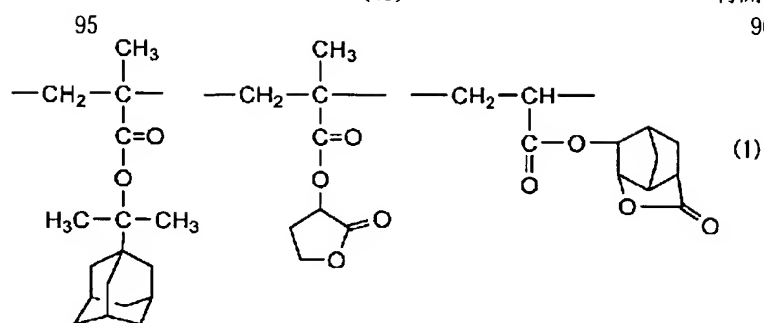
【0195】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

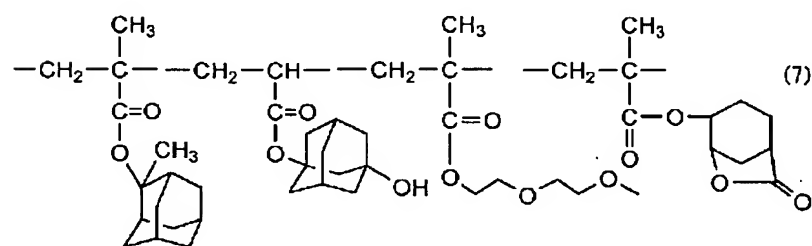
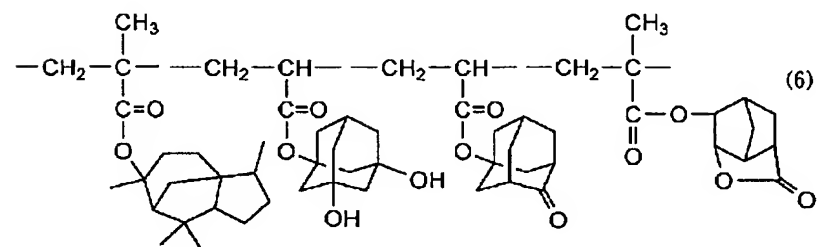
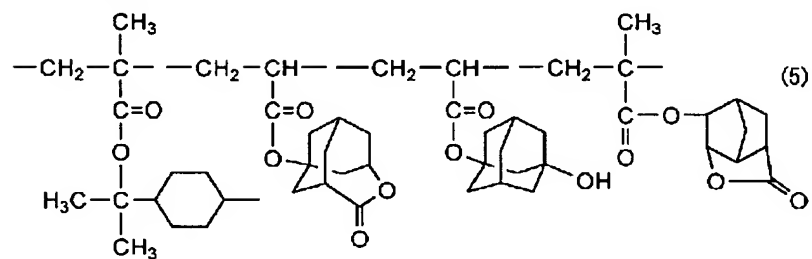
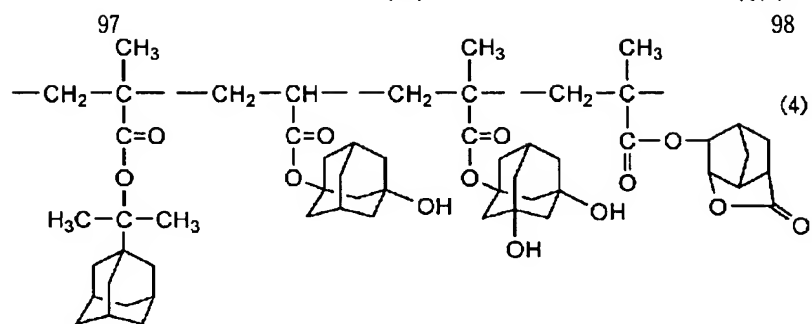
【0196】

【表1】

【0198】

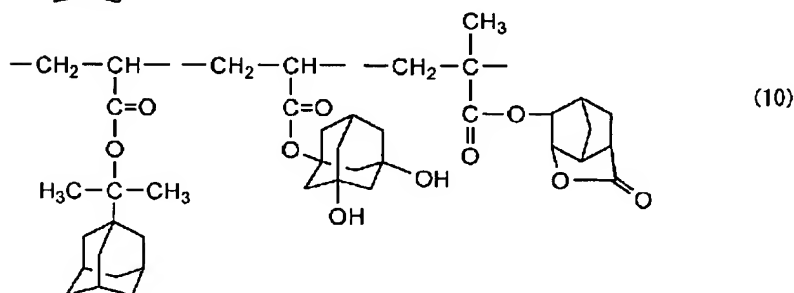
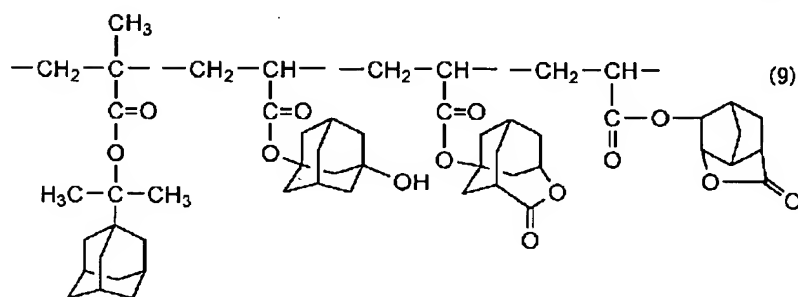
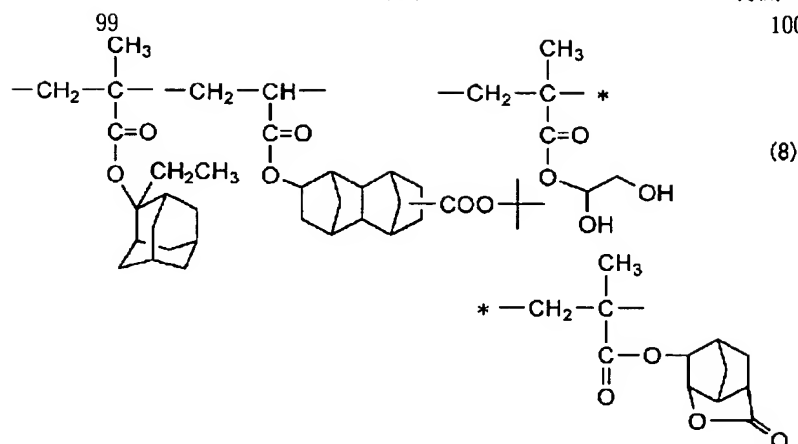
【化74】





【0200】

【化76】



【0201】＜酸発生剤の合成例＞

合成例(1) (B)成分である酸発生剤；IA-1の合成

窒素気流下テトラロン10gをN，N-ジメチルホルムアミド100mlに溶解させ、これにトリエチルアミン50mlを加えた。この溶液にクロロトリメチルシラン14.9gをゆっくり加え、120℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後ヘキサン200mlを加え、これを飽和炭酸水素ナトリウム溶液で2回洗浄し、乾燥、濃縮した。組成物を減圧蒸留により精製するとテトラロンのエノールシリルエーテル13gを得た。窒素気流下テトラロンのエノールシリルエーテル5gとテトラメチレンスルホキシド2.4gをクロロホルム50mlに溶解させ、この溶液を-10℃に冷却した。これにトリフロロ酢酸無水物4.8gを30分かけて加え、そのまま30分反応させた。反応液にノナ

成物を得た。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると化合物例(IA-1)を4.2g得た。

【0202】合成例(2) (IB-1の合成)

塩化アルミニウム22.7gを四塩化炭素100mlに溶解させ、氷冷下これにチオアニソール10g、クロロ酢酸クロリド20gを滴下して加えた。混合液を2時間還流して反応させた。反応液を氷に注ぎ、濃塩酸15mlを加えて30分攪拌した。水相を取り出しこれにノナフロブタンスルホン酸カリウム24.5gの水溶液を加えると粉体が析出した。これをろ取り酢酸エチル/アセトンから再結晶すると化合物例(IB-1)が12.6g得られた

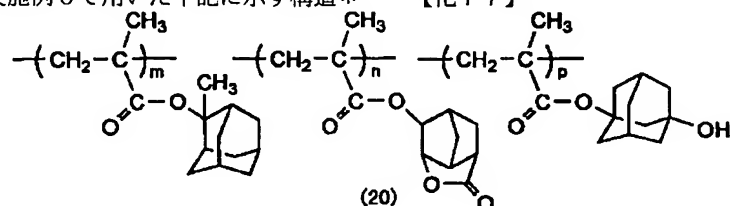
【0203】実施例1～20及び比較例1～2

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した表3に示す樹脂をそれぞれ2g

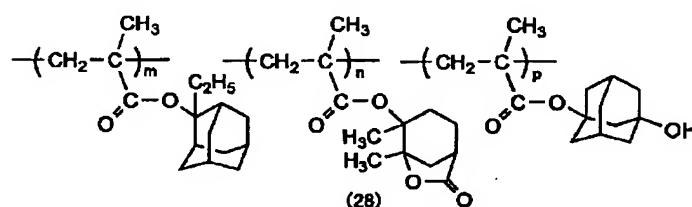
上記合成例で合成した表2に示す酸発生剤(配合量を表2に示す)、有機塩基性化合物(アミン)5mg、必要により界面活性剤(10mg)を表2に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリ

コールモノメチルエーテルアセテート／γ-ブチロラクトン（90／10）の混合溶剤に溶解した後、0.1 μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～20と比較例1～2のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0204】尚、比較例1の樹脂としては、特開2001-109154号の実施例6で用いた下記に示す構造*



【化78】



【0206】

※20※【表2】

表2

| | 樹脂 (2g) | 光酸発生剤 種類、添加量 | 塩基性 化合物 (20mg) | 界面 活性剤 (10mg) |
|-------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 実施例1 | 1 | PAG IA-1/4-39, 25/10 mg | 4 | W1 |
| 実施例2 | 2 | PAG IA-3, 60 mg | 5 | W1 |
| 実施例3 | 3 | PAG IA-6, 55 mg | 6 | W2 |
| 実施例4 | 4 | PAG IA-8/4-52, 20/12 mg | 1 | W3 |
| 実施例5 | 5 | PAG IA-16/4-48, 15/15 mg | 2 | W3 |
| 実施例6 | 6 | PAG IA-18, 58 mg | 3 | W4 |
| 実施例7 | 7 | PAG IA-36/4-6, 5/36 mg | 3 | W5 |
| 実施例8 | 8 | PAG IA-44/4-50, 3/40 mg | 4 | W5 |
| 実施例9 | 9 | PAG IA-41/4-52, 4/38 mg | 5 | W5 |
| 実施例10 | 10 | PAG IA-37/4-48/4-77, 3/40/10 mg | 4 | W5 |
| 実施例11 | 1 | PAG IB-1/4-36, 10/15 mg | 6 | W3 |
| 実施例12 | 2 | PAG IB-6, 34 mg | 6 | W1 |
| 実施例13 | 3 | PAG IB-10, 36 mg | 6 | W5 |
| 実施例14 | 4 | PAG IB-18/4-45, 6/40 mg | 5/6 = 1/1 | W5 |
| 実施例15 | 5 | PAG IA-1/1A-35, 50/3 mg | 4 | W1 |
| 実施例16 | 6 | PAG IA-2/4-50/1A-38, 10/28/3 mg | 3 | W3 |
| 実施例17 | 7 | PAG IA-8/4-6/6-27, 20/10/5 mg | 2 | W3 |
| 実施例18 | 8 | PAG IA-4/4-17, 20/20 mg | 3 | W2 |
| 実施例19 | 9 | PAG IA-1/4-48/4-80, 10/25/20 mg | 3 | W5 |
| 実施例20 | 10 | PAG IA-3/4-40, 30/10 mg | 2 | W5 |
| 比較例1 | 特開2001- 109154号の 樹脂(20) | PAG 3-21, 40 mg | 1 | W1 |
| 比較例2 | 特開2001- 109154号の 樹脂(28) | PAG 4-5, 40 mg | 1 | なし |

【0207】界面活性剤としては、

(フッ素系)

W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製） 50 W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）

(フッ素及びシリコン系)

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

を表す。

【0208】アミンとしては、

1は、1, 5-ジアザピシクロ〔4. 3. 0〕-5-ノネン（DBN）を表し、

2は、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート

3は、トリオクチルアミン

4は、トリフェニルイミダゾール

5は、アンチピリン

6は、2, 6-ジイソプロピルアニリン

を表す。

【0209】（評価試験）初めにBrewer Science社製DUV30Jをスピコートターを利用してシリコンウエハー上に160nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物溶液をスピコートターを利用して塗布し、150℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（193nm）で露光した。露光後の加熱処理を125℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡（SEM）で観察し、レジストを下記のように評価した。これらの評価結果を表3に示す。

【0210】〔露光マージン〕：0.13μmの孤立ラインのマスク線幅を再現する露光量を±5%変動させたときに得られるパターンの線幅の変動率（%）を露光マージンの指標とした。この値が小さいほど好ましい。

【0211】〔現像欠陥〕：先ずBrewer Science社製DUV30Jをスピコートターを利用してシリコンウエハー上に160nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物溶液をスピコートターを利用して塗布し、150℃で90秒間乾燥、約0.5μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成した。次に、0.35μmコンタクトホールパターン（Hole D

uty比=1：3）のテストマスクを介してArFエキシマレーザーステップ（ISI社製ArF露光機9300）により露光した後、露光後加熱を130℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0212】

【表3】

表3

| 実施例 | 露光マージン | 現像欠陥の発生数 |
|--------|--------|----------|
| 実施例 1 | 7% | 20 |
| 実施例 2 | 9% | 30 |
| 実施例 3 | 10% | 35 |
| 実施例 4 | 7% | 22 |
| 実施例 5 | 8% | 28 |
| 実施例 6 | 12% | 40 |
| 実施例 7 | 10% | 48 |
| 実施例 8 | 10% | 33 |
| 実施例 9 | 6% | 19 |
| 実施例 10 | 5% | 13 |
| 実施例 11 | 7% | 21 |
| 実施例 12 | 10% | 32 |
| 実施例 13 | 11% | 37 |
| 実施例 14 | 7% | 24 |
| 実施例 15 | 7% | 27 |
| 実施例 16 | 8% | 28 |
| 実施例 17 | 9% | 27 |
| 実施例 18 | 9% | 29 |
| 実施例 19 | 5% | 14 |
| 実施例 20 | 6% | 18 |
| 比較例 1 | 16% | 280 |
| 比較例 2 | 18% | 310 |

【0213】表3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、露光マージンが優れ、現像欠陥の発生も軽減されていることが判る。

【0214】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光に好適で、露光マージンが優れ、現像欠陥の発生も軽減される。従って、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適に用いられる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BG00 CB14
CB41 CC04 CC20 FA10 FA17
4J100 AL08P AL08Q BA02Q BA11P
BA12Q BA15P BA15Q BC02Q
BC04Q BC08Q BC09Q BC12Q
BC53P CA04 JA38